JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 125

MIT EINEM BILDNIS

1 9 3 0

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet. Aufsätze, die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, sind zu senden an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Printed in Germany

ARBEITEN

ÜBER

HYDRAZIDE UND AZIDE

VON

THEODOR CURTIUS †

UND MITARBEITERN

HERAUSGEGEBEN VON

A. DARAPSKY

MIT EINEM BILDNIS VON TH. CURTIUS †
UND EINEM NACHRUF VON A. DARAPSKY

Chem. Lib
Harr

Inhalt

zu Band 125

(Neue Folge)

Erstes bis zwölftes Heft

(April 1930)

Seite

August Darapsky: Theodor Curtius zum Gedächtnis . . 1

Mitteilungen aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.

Th. Curtius† und Alfred Bertho: Reduktion von p-Dimethylaminobenzaldazin, Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin und m-Nitrobenzaldazin in alkalischer und saurer Lösung 23

Th. Curtius† und Arnold Hess: Einwirkung von Hydrazin auf m-Cyanbenzoesäure 40

Th. Curtius† und Werner Ulmer: Hydrazid und Azid der p-Äthoxybenzoesäure 54

Th. Curtius†: Über die Hydrazide und Azide der Phenyl- und Äthylbernsteinsäure 63

I. Mit Gustav von Brüning: Hydrazid und Azid der Phenylbernsteinsäure 67

II. Mit Hans Derlon: Hydrazid und Azid der Äthylbernsteinsäure 77

Th. Curtius† und Wilhelm Sandhaas: Über die Bildung von Hydrazihydraziden und Hydraziaziden aus unsymmetrischen Tricarbonsäuren der Fettreihe . . . 90

Th. Curtius†: Über das Verhalten der Salicylessigsäure und der Phenylglycin-o-carbonsäure bei der Azidumlagerung 106

I. Mit Karl Moll: Hydrazide und Azide der Salicylessigsäure 113

II. Mit Rudolf Fingado: Hydrazide und Azide der Phenylglycin-o-carbonsäure 126

Th. Curtius† und Hans Sauerberg: Einwirkung von Hydrazin auf Butyrolacton-α-carbonsäureester. . . . 139

Th. Curtius†: Über die Harnstoffbildung aus Aziden von Mono- und Dialkylessigsäuren 152

I. Mit Wilhelm Sieber: Hydrazid und Azid der Isoamylessigsäure 156

II. Mit Fanny Nadenheim: Hydrazid und Azid der Äthylisobutylessigsäure 170

III. Mit Otto Hambsch: Hydrazide und Azide der Isobuttersäure und Isobutylessigsäure 182

IV. Mit Wolfgang Ritter: Hydrazid und Azid der Isobutylisoamylessigsäure 200

a. 2. 4

Seite

Th. Curtius†: Umwandlung von alkylierten Malonsäuren in α-Aminosäuren 211

I. Mit Karl Hochschwender: Esterhydrazide der Malonsäure 218

II. Mit Henry Meier: Zwischenprodukte bei der Synthese von Glykokoll und α-Alanin aus Malon- und Methylmalonazidsäure 221

III. Mit Wilhelm Lehmann: Synthese der α-Amino-n-valeriansäure aus n-Propylmalonazidsäure und des n-Butyraldehyds aus n-Propylmalonsäurediazid . 224

IV. Mit Anneliese Benckiser: Isobutyl- und Isopropylmalonamidsäure und Synthese der α-Aminoisovaleriansäure aus Isopropylmalonazidsäure . . . 236

V. Mit Martin Schenck: Synthese der α-Aminoisobutylessigsäure (Leucin) aus Isobutylmalonazidsäure 255

VI. Mit Wilhelm Wirbatz: Synthese der α-Aminoisoamylessigsäure aus Isoamylmalonazidsäure . 267

VII. Mit Julius Gaier: Synthese des m-Tolylalanins aus m-Xylylmalonazidsäure 279

VIII. Mit Willi Mühlhäusser: Synthese des p-Nitrophenylalanins aus p-Nitrobenzylmalonazidsäure . 291

Th. Curtius†: Die Umsetzungen der Sulfonazide . . . 303

I. Mit Johannes Rissom: Umsetzungen des Benzolsulfonazids 311

II. Mit Georg Kraemer: Umsetzungen des p-Toluolsulfonazids 323

III. Mit Karl Vorbach: Umsetzungen des p-Chlorbenzolsulfonazids 340

IV. Mit Henry Meier: Umsetzungen des m-Benzoldisulfonazids 358

V. Mit Hans Bottler und Georg Hasse: Umsetzungen des α-Naphthalinsulfonazids 366

VI. Mit Hans Bottler und Wilhelm Raudenbusch: Umsetzungen des β-Naphthalinsulfonazids 380

VII. Mit Reinhold Tüxen: Umsetzungen des 1,5-Naphthalindisulfonazids 401

VIII. Mit Hans Derlon: Umsetzungen des β-Anthrachinonsulfonazids 420

Th. Curtius† und Wilhelm Dörr: Einwirkung von Carbaminazid auf Fumarsäureester 425

Th. Curtius† und Wilhelm Sieber: Einwirkung von Carbaminazid auf Acetessigester, Äthylacetessigester, Acetondicarbonester und Azodicarbonester 444

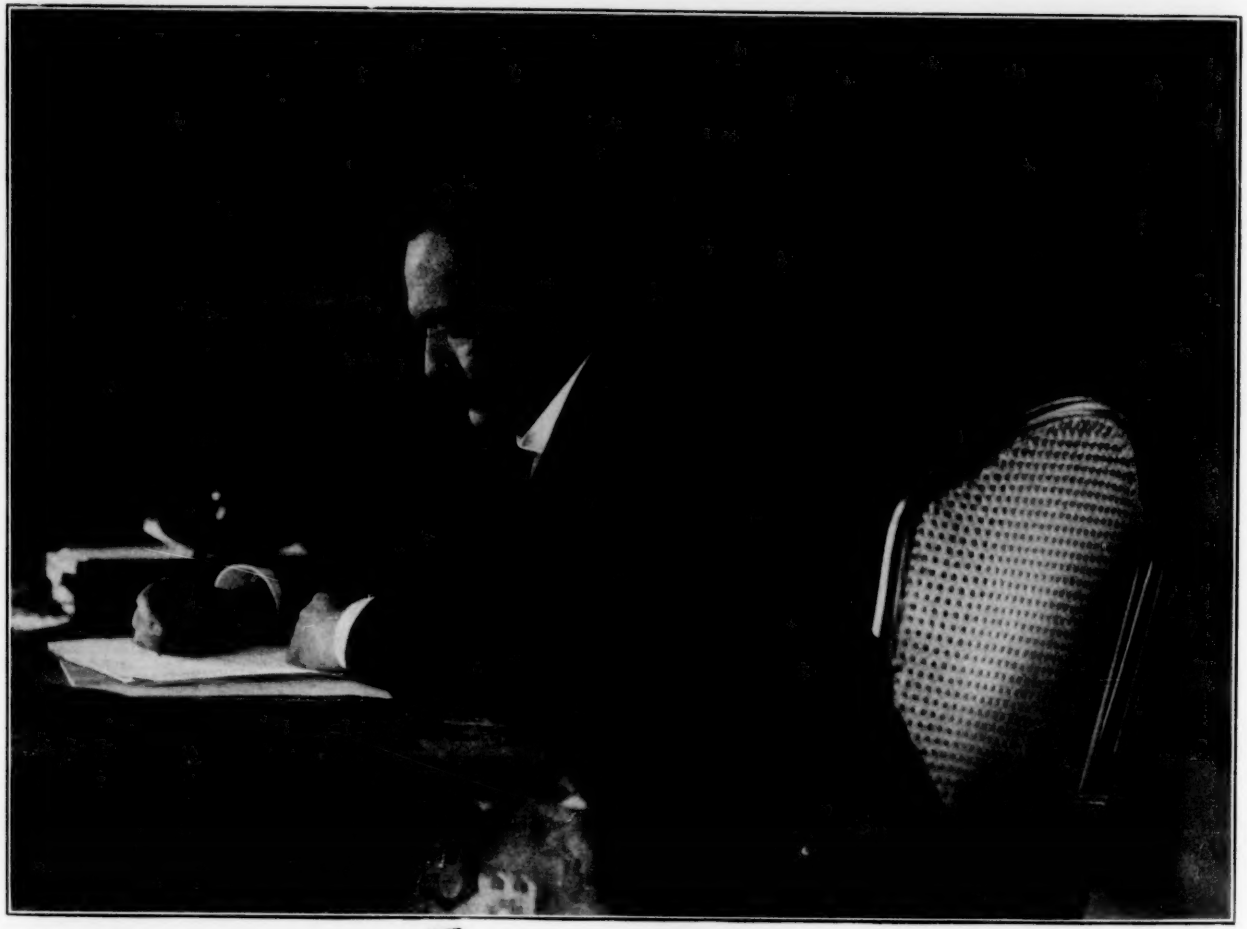
Th. Curtius† und Henry Meier: Einwirkung von Phenylcarbaminazid auf Malonester 458

Th. Curtius† und Wilfrid Klavehn: Einwirkung von Benzylazid auf Barbitursäure 464

Th. Curtius† und Kurt Raschig: Über die Einwirkung von Benzylazid auf Bernsteinsäureester, Fumarsäureester und Acetylendicarbonsäureester 466

Th. Curtius† und Wilfrid Klavehn: Einwirkung von Azidofettsäureestern und von Carbaminazid auf Acetylendicarbonsäureester 498

Berichtigungen 524



Theodor Curtius

Theodor Curtius zum Gedächtnis

Von **August Darapsky**

(Eingegangen am 21. November 1929)

Durch letztwillige Bestimmung hat mein unvergeßlicher Lehrer und väterlicher Freund mich gebeten, seine wissenschaftlichen chemischen Publikationen, soweit sie noch ausstehen, zu Ende zu führen. Indem ich im folgenden diesen Wunsch erfülle, glaube ich auf die Zustimmung der Leser rechnen zu dürfen, wenn ich dieser wissenschaftlichen Nachlese einige Worte des Gedenkens vorausschicke. War doch Theodor Curtius ein Schüler Hermann Kolbes, dessen Name mit der Entwicklung des „Journal für praktische Chemie“ für immer aufs engste verbunden ist; seit 1917 gehörte ferner Curtius zu den Herausgebern dieser Zeitschrift, in der auch die meisten seiner Veröffentlichungen erschienen sind. Eine eingehende Würdigung des Verstorbenen wird in Kürze an anderer Stelle erfolgen.

„Monumentum aere perennius“: so stellt sich uns das Lebenswerk des großen Forschers dar, der am 8. Februar 1928 heimgegangen. Noch war kein Jahr verflossen, seitdem am 27. Mai 1927 Freunde und Kollegen dem verehrten, anscheinend noch ganz gesunden Meister zum Eintritt in das 70. Lebensjahr die herzlichsten Glückwünsche ausgesprochen. Das „Journal für praktische Chemie“ hatte aus Anlaß dieses Tages eine Sammlung von Arbeiten von Schülern und Freunden des Jubilars veranstaltet und das betreffende Sonderheft auch mit seinem Bildnis[1]) geschmückt. Ein anderes Bild nach einer Aufnahme aus dem Jahre 1917 ist diesen Blättern der Erinnerung beigegeben.

Theodor Curtius war ein Sohn des Rheinlandes und wurde am 27. Mai 1857 in Duisburg geboren. Er entstammte einer alten Gelehrtenfamilie, die ihren Ausgang von Bremen genommen hat. Sein Großvater, Friedrich Wilhelm Curtius,

[1]) Dies. Journ. [2] **116**, 64 (1927).

war einer der Begründer der anorganisch-chemischen Großindustrie am Niederrhein vor 100 Jahren. Nach Absolvierung des Gymnasiums seiner Vaterstadt im Herbst 1876 studierte Theodor Curtius zunächst in Leipzig Musik und Naturwissenschaften, diente darauf 1877—1878 beim 11. Husarenregiment, dem er später als Oberleutnant d. R. angehörte, und studierte dann weiter in Heidelberg und endlich wieder in Leipzig. Sein Interesse, das anfangs besonders der Musik galt, wandte sich im Laufe des Studiums wohl unter dem Einflusse seiner großen Lehrer Bunsen und Kolbe mehr und mehr der Chemie zu. Auf Bunsens Anregung geht auch die erste, selbständige Untersuchung aus dem Gebiete der anorganischen Chemie zurück, „Ein Beitrag zur Kenntnis der in der Wackenroderschen Lösung enthaltenen Polythionsäuren“[1]), die Curtius später in Erlangen zusammen mit Henkel[2]) fortgesetzt hat. Sein eigentlicher Lehrer aber war Hermann Kolbe. Dieser hatte 1860 die Ansicht ausgesprochen[3]), daß die Hippursäure als derjenige Abkömmling der Benzoesäure anzusehen sei, welcher eines der fünf Wasserstoffatome des Phenyls durch „Amidoacetyl“ NH_2CH_2CO, das Radikal des Glykokolls oder der Amidoessigsäure, substituiert enthalte (Formel 1), während man später die Hippursäure fast allgemein umgekehrt als Benzoylamidoessigsäure (Formel 2) betrachtete. Die Klarstellung dieser Verhältnisse war die Aufgabe, die Kolbe damals seinem Schüler Curtius stellte, und das Ergebnis ist der Inhalt der Dissertation, „Über einige neue der Hippursäure analog konstituierte, synthetisch dargestellte Amidosäuren“[4]), auf Grund deren Curtius am 27. Juli 1882 in Leipzig zum Dr. phil. promoviert wurde.

Entgegen der Annahme von Kolbe erhielt Curtius bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glykokollsilber keine isomere, sondern eine in jeder Beziehung mit der gewöhnlichen Hippursäure identische Säure, womit deren Konstitution im Sinne

---

[1]) Dies. Journ. [2] **24**, 225 (1881).

[2]) Dies. Journ. [2] **37**, 137 (1888).

[3]) Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II, S. 111 (1860).

[4]) Leipzig, Druck von Metzger & Wittig, 1882; s. ferner dies. Journ. [2] **24**, 239 (1881); **26**, 145 (1882).

von Formel 2 endgültig festgestellt war. Daneben aber entstanden noch zwei weitere, stickstoffreichere Säuren, von denen die eine durch ihren Zerfall bei der Hydrolyse in 1 Mol. Benzoesäure und 2 Mol. Glykokoll mit Sicherheit als Hippuryl-amidoessigsäure oder Benzoyl-glycyl-amidoessigsäure (3) erkannt wurde, während in der anderen, der sogenannten γ-Säure, welche die für Eiweißstoffe charakteristische Biuretreaktion zeigte, ein höheres Homologes dieser Reihe vermutet wurde. Die Richtigkeit dieser Vermutung konnte freilich erst 22 Jahre später von Curtius und Benrath[1]) erwiesen werden, indem es gelang, die γ-Säure mit Sicherheit als Benzoyl-pentaglycyl-aminoessigsäure (4) zu identifizieren.

(1) $NH_2CH_2CO.C_6H_4COOH$ (2) $C_6H_5CO.NHCH_2COOH$

(3) $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$

(4) $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOH$

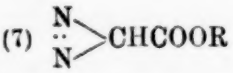
So enthält diese ursprünglich zur Stütze einer irrigen Ansicht Kolbes begonnene Untersuchung bereits die Keime zu späteren, wichtigen Arbeiten von Curtius, die letzthin alle von der einfachsten Aminofettsäure, dem Glykokoll, ihren Ausgang genommen haben.

Als Curtius seinen Lehrer wegen seiner weiteren Ausbildung um Rat fragte, empfahl Kolbe ihm, nach München zu gehen zu Ad. v. Baeyer, ein Zeichen, wie hoch Kolbe trotz des wissenschaftlichen Gegensatzes die sachlichen Leistungen v. Baeyers zu werten wußte. So trat denn Curtius November 1882 in den schaffensfrohen Kreis des Münchener Laboratoriums ein, den uns Koenigs[2]) in seinem Nachruf auf H. v. Pechmann so anziehend geschildert hat. Dort wurde auch der Grund zu den freundschaftlichen Beziehungen gelegt, die Curtius später mit seinem Schüler Eduard Buchner, mit Duisberg, Koenigs und v. Pechmann verbunden haben. Auf Anregung v. Baeyers ließ Curtius Säureester und Säureanhydride auf Glykokoll einwirken und erhielt so aus Essigsäureanhydrid und Glycin die Acetursäure (5), deren näheres Studium aber die Untersuchung

[1]) Ber. **37**, 1279 (1904).
[2]) Ber. **36**, 4421 (1903).

bald wieder zum Glykokoll selbst zurücklenkte; die Acetursäure gab nämlich mit alkoholischer Salzsäure unter Abspaltung von Essigester das Hydrochlorid des Glycinäthylesters (6), welch letzteres dann einfacher aus Glycin selbst oder dessen Hydrochlorid mit alkoholischer Salzsäure bereitet werden konnte. Im Frühjahr 1883 erhielt Curtius aus dem neu entdeckten salzsauren Glycinester mit salpetriger Säure ein gelbes, stickstoffhaltiges Öl, den Diazoessigester (7), den ersten Vertreter der Diazoverbindungen der Fettreihe.[1]) Curtius hatte ursprünglich die Absicht, sich in München zu habilitieren, da v. Baeyer aber schon Bamberger, der damals gleichfalls im dortigen Laboratorium arbeitete, die Habilitation zugesagt hatte, wandte sich Curtius rasch entschlossen an Otto Fischer in Erlangen und ließ sich dort Ende des Wintersemesters 1885—1886 als Privatdozent nieder. Die umfangreiche, Ad. v. Baeyer in Dankbarkeit gewidmete Habilitationsschrift handelt über: „Diazoverbindungen der Fettreihe, eine neue Klasse von organischen Körpern, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoverbindungen entstehen".[2]) Von Interesse ist, daß Curtius schon in München im Sommer 1883 gelegentlich der Untersuchung der Reduktion des Diazoessigesters unzweifelhaft Hydrazinbichlorid in Händen hatte, ohne es freilich wegen der erhaltenen geringen Menge als solches zu erkennen[3]), so daß ihn eine andere Reaktion des Diazoessigesters erst 4 Jahre später in Erlangen zur Entdeckung des Hydrazins geführt hat.

(5) $CH_3CO.NHCH_2COOH$ (6) HCl, NH_2CH_2COOR

(7) 

Der Diazoessigester, die zuerst erhaltene Diazoverbindung der Fettreihe, übertrifft in der Mannigfaltigkeit seiner Umwandlungen noch die verwandten, durch die epochemachenden Untersuchungen von Peter Griess[4]), eines anderen Schülers

---

[1]) Ber. **16**, 2230 (1883).

[2]) München, Druck von F. Straub, 1886; s. auch dies. Journ. [2] **38**, 394 (1888).

[3]) Dies. Journ. [2] **39**, 32 (1889).

[4]) Ann. Chem. **113**, 201 (1860).

von Kolbe, schon länger bekannten aromatischen Diazoverbindungen. Die zahlreichen Reaktionen des Diazoessigesters lassen sich in zwei Gruppen zusammenfassen.

Zur ersten Gruppe gehören diejenigen Umwandlungen, die sich unter Abgabe des Diazostickstoffs in ähnlicher Weise vollziehen, wie die Reaktionen der aromatischen Diazokörper. An den aus dem Diazoessigester (7) so zunächst entstehenden Rest (8) können sich nun die verschiedensten Substanzen anlagern; die Anlagerung wasserstoffhaltiger Verbindungen geht dabei stets so vor sich, daß die eine freiwerdende Valenz durch ein Wasserstoff-Atom, die andere durch den Rest des betreffenden Moleküls abgesättigt wird. So erhält man aus Diazoessigester mit Wasser bei anhaltendem Kochen und mit verdünnten Säuren schon in der Kälte Glykolsäureester (9), mit Alkoholen Alkylglykolsäureester (10), mit Halogenwasserstoffen Halogenessigester (11), mit organischen Säuren Acylglykolsäureester (12; Ac = Acyl), mit Anilin Anilidoessigester (13), mit Benzaldehyd Benzoylessigester (14) und mit Jod Dijodessigester (15). Mit Benzol liefert Diazoessigester, wie E. Buchner und Curtius[1]) gezeigt haben, in ähnlicher Weise den sogenannten Pseudophenylessigester, der nach späteren Untersuchungen von Buchner[2]) auf Grund der Abbauprodukte als Norcaradiencarbonsäureester (17) zu betrachten ist. Auch beim Erhitzen für sich vermag Diazoessigester Stickstoff abzuspalten; dabei entsteht je nach den Bedingungen entweder durch Zusammentritt von zwei freiwerdenden Resten (8) Fumarsäureester (16)[3]) oder durch weitere Anlagerung von diesem an unveränderten Diazoessigester Pyrazolintricarbonsäureester (20)[4]), welche letzterer auch in dem sogenannten symmetrischen Azinbernsteinsäureester[5]) enthalten ist.

(7) $\overset{N}{\overset{\cdot\cdot}{N}}\!\!>\!CHCO_2R \xrightarrow{-N_2}$ (8) $>\!CHCO_2R$

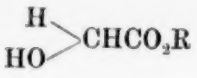
[1]) Ber. **18**, 2377 (1885).

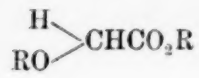
[2]) Ber. **29**, 106 (1896); **30**, 632 (1897); **31**, 2241 (1898); **33**, 684, 3453 (1900); **34**, 982 (1901); **37**, 931 (1904).

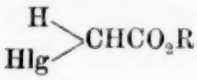
[3]) Curtius, Ber. **29**, 763 (1896).

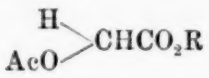
[4]) Buchner und von der Heide, Ber. **34**, 345 (1901).

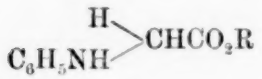
[5]) Curtius, Ber. **18**, 1302 (1885); Darapsky, Ber. **43**, 1112 (1910).

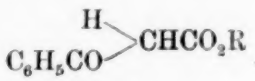
(9) 

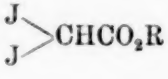
(10) 

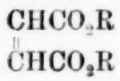
(11) 

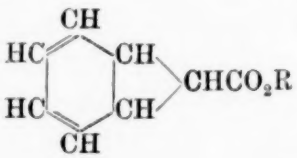
(12) 

(13) 

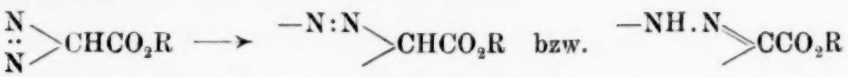
(14) 

(15) 

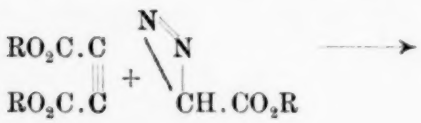
(16) 

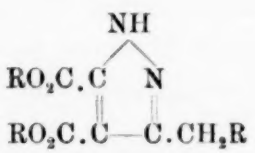
(17) 

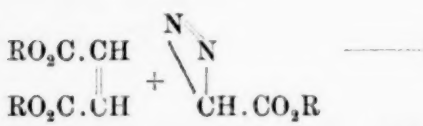
Hiermit sind wir zugleich zur zweiten Gruppe von Reaktionen des Diazoessigesters gelangt. Diese umfaßt alle diejenigen Umwandlungen, bei denen kein Stickstoff gasförmig austritt, sondern die Diazogruppe einseitig vom Kohlenstoffatom losgelöst wird nach dem Schema:

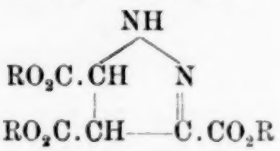


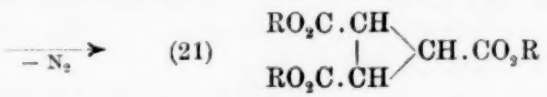
Hierher gehören die von E. Buchner[1]) auf Anregung von Curtius näher untersuchten Kondensationen mit Estern ungesättigter Säuren. So treten Acetylendicarbonester (18) und Diazoessigester mit explosionsartiger Heftigkeit zu Pyrazoltricarbonester (19) zusammen, und analog liefert Fumarester (16) den bereits oben erwähnten Pyrazolintricarbonester (20), welch letzterer beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in Trimethylentricarbonester (21) übergeht.

(18) 

(19) 

(16) 

(20) 



[1]) Ann. Chem. **273**, 214 (1893); **284**, 197 (1895).

Verwandt mit diesen Reaktionen ist auch die schon früher von Curtius[1]) beobachtete und mit J. Lang[2]) näher untersuchte merkwürdige Umwandlung des Diazoessigesters unter dem Einfluß von starken Alkalien in der Wärme. Die Reaktion besitzt dadurch erhöhte Bedeutung, daß sie Curtius 1887 zur Entdeckung des Hydrazins geführt hat. Während verdünnte Alkalien in der Kälte Diazoessigester normal zu diazoessigsaurem Alkali verseifen, aus dem aber mit Säuren die freie Diazoessigsäure infolge ihres sofortigen Zerfalls in Stickstoff und Glykolsäure nicht erhalten werden kann, entstehen beim Erwärmen mit starker Kali- oder Natronlauge die Alkalisalze einer polymeren, beständigen, in Wasser schwer löslichen Säure, die ursprünglich als Triazoessigsäure bezeichnet wurde. Diese Triazoessigsäure liefert zum Unterschied von der monomolekularen Diazoessigsäure mit Mineralsäuren keinen Stickstoff mehr, sondern zerfällt beim Erwärmen damit in Oxalsäure (bzw. Kohlendioxyd und Ameisensäure) und Hydrazin.[3])

Spätere Untersuchungen von Hantzsch und Silberrad[4]) haben gezeigt, daß diese Säure nicht tri-, sondern dimolekular ist, also als Bisdiazoessigsäure zu betrachten ist. Aber erst in weiteren, ausführlichen Arbeiten von Curtius, Darapsky und Müller[5]) gelang es, in die merkwürdigen Umwandlungen des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Alkalien oder Ammoniak einen klaren Einblick zu gewinnen. Aus Diazoessigsäure (22) entsteht danach zunächst durch Zusammentritt zweier Moleküle die sogenannte Pseudodiazoessigsäure, eine C, N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (23), welche letztere mit Alkalien weiter sich zu Bisdiazoessigsäure, einer N, N-Dihydrotetrazindicarbonsäure (24), umlagert. Durch fortgesetzte Einwirkung stärkster Kalilauge in der Wärme geht endlich der sechsgliedrige Dihydrotetrazinring in den fünfgliedrigen Triazolring über unter Bildung von zwei weiteren Säuren, einer mit der Bisdiazoessigsäure isomeren Dicarbonsäure des N-Amino-

---

[1]) Ber. **20**, 1632 (1887).

[2]) Dies. Journ. [2] **38**, 531 (1888).

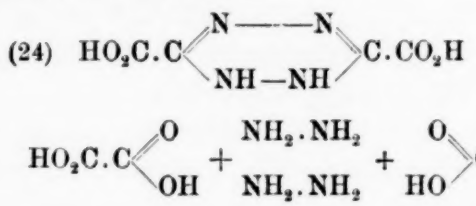
[3]) Curtius, Ber. **20**, 1632 (1887); Curtius und Jay, dies. Journ. [2] **39**, 27 (1889).

[4]) Ber. **33**, 58 (1900).

[5]) Vgl. die zusammenfassende Abhandlung, Ber. **41**, 3161 (1908).

triazols (26) und einer Monocarbonsäure des C-Aminotriazols (25), die beide beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in die entsprechenden Aminotriazole (28 und 27) übergehen. Durch salpetrige Säure werden Pseudo- und Bisdiazoessigsäure zu der tiefroten Tetrazindicarbonsäure (29) oxydiert, welche beim Erhitzen die interessante Stammsubstanz, das symmetrische Tetrazin (30) selbst, liefert. Dieses gibt bei der Reduktion Dihydrotetrazin (31), das sich beim Erhitzen in N-Aminotriazol (28) umlagert, welche letzteres auch unmittelbar durch Erhitzen von Bisdiazoessigsäure entsteht. In der Tabelle auf Seite 9 sind diese mannigfachen Umwandlungsprodukte des Diazoessigesters übersichtlich zusammengestellt.

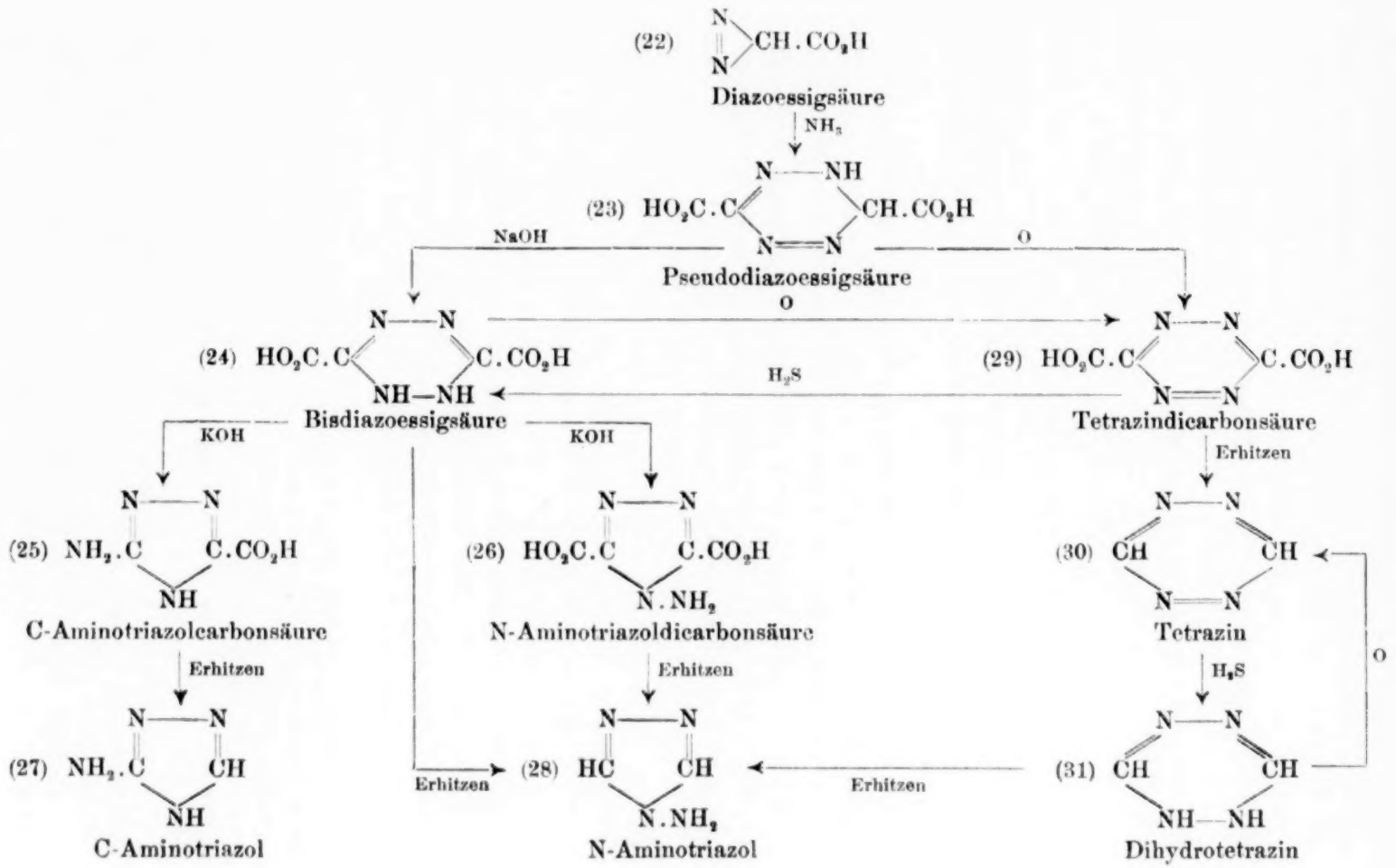
Die Hydrolyse der so aus Diazoessigester erhaltenen Dihydrotetrazine und Tetrazine verläuft stets derart, daß zwei einfach untereinander gebundene Ringstickstoffatome, also die Hydrazogruppe, in Form von Hydrazin abgespalten werden, zwei doppelt untereinander gebundene Ringstickstoffatome dagegen, wie die Azogruppe im Diazoessigester selbst und in den von Pinner[1]) entdeckten Diaryltetrazinen, als freier Stickstoff austreten. Aus Bisdiazoessigsäure (24) erhielt so Curtius 1887 beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zuerst das Hydrazin oder Diamid, $NH_2.NH_2$, als schwerlösliches Sulfat neben Oxalsäure (bzw. Kohlendioxyd und Ameisensäure) nach dem Schema:



Noch auf einem zweiten Wege konnte Curtius aus dem Diazoessigester das Hydrazin gewinnen, nämlich durch vorsichtige Reduktion, besonders in alkalischer Lösung.[2]) Curtius und Jay nahmen dabei an, daß so zunächst Hydraziessigsäure (32) entsteht, die dann beim Ansäuern in

[1]) Ann. Chem. **297**, 265 (1897); s. auch die nachfolgende Abhandlung von Curtius und Hess.

[2]) Dies. Journ. (2) **38**, 440 (1888); **39**, 128 (1889); Curtius und Jay, dies. Journ. [2] **39**, 31 (1889); Ber. **27**, 775 (1894).


(22)
Diazoessigsäure
NH₃
(23) HO₂C.C CH.CO₂H
Pseudodiazoessigsäure
NaOH
O
O
(24) HO₂C.C C.CO₂H
Bisdiazoessigsäure
H₂S
(29) HO₂C.C C.CO₂H
Tetrazindicarbonsäure
KOH
KOH
Erhitzen
(25) NH₂.C C.CO₂H
C-Aminotriazolcarbonsäure
(26) HO₂C.C C.CO₂H
N-Aminotriazoldicarbonsäure
(30) CH CH
Tetrazin
Erhitzen
Erhitzen
H₂S
O
(27) NH₂.C CH
C-Aminotriazol
Erhitzen
(28) HC CH
N-Aminotriazol
Erhitzen
(31) CH CH
Dihydrotetrazin

Hydrazinsalz und Glyoxylsäure zerfällt. Wahrscheinlicher tritt dabei als Zwischenprodukt das der Hydraziessigsäure isomere Hydrazon der Glyoxylsäure (33) auf, indem also schon bei der Reduktion die Diazogruppe sich wiederum einseitig vom Stickstoff ablöst; durch weitere Reduktion, am besten mit Natriumamalgam, entsteht dann Hydrazinoessigsäure (34), die auf diesem Wege am bequemsten zugänglich ist.[1])

$$(32)\quad \begin{matrix} NH \\ \cdot \\ NH \end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H \quad \text{bzw.} \quad (33)\quad NH_2.N:CH.CO_2H$$

$$\xrightarrow{+2H} \quad (34)\quad NH_2.NH.CH_2.CO_2H\,.$$

Außer dem Glykokoll wurden auch andere α-Aminosäuren, wie zunächst Alanin und Asparaginsäure, in Diazofettsäureester übergeführt.[2])

Die glänzenden Entdeckungen der aliphatischen Diazoverbindungen der Fettreihe und des Hydrazins lenkten natürlich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf den jungen, erst 30jährigen Forscher. Nachdem Curtius 1889 einen Ruf nach Worcester in den Vereinigten Staaten abgelehnt, folgte er im nächsten Jahre einem Rufe an die preußische Universität Kiel. Über die Vorgeschichte dieser Berufung sind wir durch den früheren Kieler Botaniker Reinke[3]) unterrichtet. Die philosophische Fakultät der Universität Kiel hatte nach Einholung von Gutachten bei v. Baeyer, E. Fischer und L. Meyer drei bayrische Privatdozenten, v. Pechmann, Claisen und Curtius, vorgeschlagen; den betreffenden Bericht hatte Reinke verfaßt und dabei den erst an dritter Stelle genannten Curtius so geschickt hervorgehoben, daß der damals in Berufungsfragen ausschlaggebende Geheimrat Althoff vom preußischen

---

[1]) Darapsky u. Prabhakar, Ber. **45**, 1654 (1912); vgl. dazu auch Staudinger, Hammet und Siegwart, die durch Reduktion von Diazoessigester mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Ammoniak den Ester obigen Hydrazons (33) in zwei stereoisomeren Formen, der flüssigen Syn- und der festen Antiform, gewannen, Helv. Chim. Acta **4**, 228 (1921).

[2]) Curtius u. Koch, dieses Journ. [2] **38**, 472 (1888); Curtius und H. Lang, dieses Journ. [2] **44**, 544 (1891); Curtius u. E. Müller, Ber. **37**, 1261 (1904).

[3]) Mein Tagewerk, S. 176. Verlag Herder & Co., Freiburg i. Br., 1925.

Kultusministerium telegraphisch Reinke nach Berlin berief und ihn veranlaßte, nach Erlangen zu reisen und sich dort persönlich von der Lehrbefähigung von Curtius, gegen die gewisse Bedenken bestanden, zu überzeugen. Die günstige Auskunft, die Reinke auf der Rückreise von Erlangen Althoff in Berlin geben konnte, führte dann dazu, daß Curtius am 23. Dezember 1889 zum ordentlichen Professor der Chemie und Direktor des chemischen Instituts in Kiel ernannt wurde.

In Kiel setzte Curtius zunächst das Studium des Hydrazins fort. Schon in Erlangen hatten Curtius und Jay[1]) gezeigt, daß Hydrazin in saurer Lösung leicht mit zwei Mol. aromatischer Aldehyde in Wasser schwer lösliche Kondensationsprodukte liefert, von denen besonders das Benzaldazin näher untersucht wurde. Das weitere Studium ergab, daß Hydrazinhydrat zunächst mit einem Mol. Aldehyd unbeständige Hydrazone (35) liefert, die mit Säuren leicht in die Aldazine (36) übergehen, welch letztere umgekehrt mit Hydrazinhydrat wieder die Hydrazone (35) zurückliefern.[2]) Analoge Verbindungen werden auch mit Ketonen erhalten, die Ketonhydrazone (37) und die Ketazine (38).[3])

(35) $R.CH:N.NH_2$ (36) $R.CH:N.N:CH.R$

(37) $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:N.NH_2$ (38) $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C:N.N:C\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$.

Aliphatische Ketazine ließen sich weiter durch Maleinsäure in die entsprechenden Pyrazoline[4]) umlagern; aus Dimethylketazin (39) entstand so Trimethylpyrazolin (40):

(39) $(CH_3)_2C{=}N{-}N{=}C(CH_3){-}CH_3$ ⟶ (40) $(CH_3)_2C(CH_2){-}NH{-}N{=}C(CH_3){-}CH_3$.

[1]) Dieses Journ. [2] **39**, 43 (1889).

[2]) Curtius u. Pflug, dieses Journ. [2] **44**, 535 (1891); Curtius und Franzen, Ber. **35**, 3234 (1902).

[3]) Curtius u. Thun, dieses Journ. [2] **44**, 161 (1891); Curtius und Rauterberg, ebenda, S. 192.

[4]) Curtius u. Försterling, Ber. **27**, 770 (1894); Curtius und Zinkeisen, dieses Journ. [2] **58**, 310 (1898).

Auch aliphatische Aldazine reagieren nach Franke[1]) mit Mineralsäuren in gleichem Sinne.

Zu wichtigen Ergebnissen führte weiter die Reduktion der aromatischen Aldazine, die Curtius und Jay[2]) bereits in Erlangen in Angriff genommen; die Versuche wurden nunmehr zusammen mit Quedenfeldt[3]) in Kiel und später mit einer größeren Zahl von Mitarbeitern[4]) in Heidelberg fortgesetzt. Bei der Reduktion in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam bilden die Aldazine (36) zunächst unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen Benzalbenzylhydrazone (41), die bei weiterer Reduktion nochmals zwei Wasserstoffatome aufnehmen und so in symm. Dibenzylhydrazine (42) übergehen. Die Benzalbenzylhydrazone (41) werden durch Säuren in Aldehyde und Benzylhydrazine (43) gespalten, welch letztere, wenn auch in schlechter Ausbeute, weiter durch Reduktion der unbeständigen Benzalhydrazone (35) entstehen. Ein analoges Verhalten zeigen bei der Reduktion auch die aromatischen Ketonhydrazone und Ketazine.[5])

(41) $R.CH_2.NH.N:CH.R \xrightarrow{+2H}$ (42) $R.CH_2.NH.NH.CH_2.R$

(43) $R.CH_2.NH.NH_2 \xleftarrow{+2H}$ (35) $R.CH:N.NH_2$.

Noch bedeutungsvoller gestaltete sich die Untersuchung der Acylderivate des Hydrazins, insbesondere der so leicht aus Carbonsäureestern und Hydrazinhydrat durch Erhitzen erhältlichen primären Säurehydrazide (44). Diese gaben nämlich mit salpetriger Säure Säureazide (45), durch deren Verseifung Curtius 1890 zu einer weiteren, besonders interessanten Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, der Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H, gelangte.[6]) Diese Reaktion wurde zuerst mit dem Hippursäureazid ausgeführt, auf das Curtius auch später immer wieder zurückgekommen ist.

---

[1]) Mon. **20**, 847 (1899). [2]) Dieses Journ. [2] **39**, 47 (1889).

[3]) Dieses Journ. [2] **58**, 369 (1898).

[4]) Dieses Journ. [2] **62**, 83 (1900); **85**, 37, 137, 393 (1912); vgl. auch die folgende Abhandlung von Curtius und Bertho.

[5]) Darapsky, dieses Journ. [2] **67**, 112, 164 (1903); Curtius und Kof, dieses Journ. [2] **86**, 113 (1912).

[6]) Ber. **23**, 3023 (1890); **24**, 3341 (1891); Curtius u. Rissom, dieses Journ. [2] **58**, 261 (1898); Curtius u. Darapsky, dieses Journ. [2] **61**, 408 (1900).

(44) $R.CO.NH.NH_2 \xrightarrow[-2\,H_2O]{+\,HNO_2}$

(45) $R.CO.N\langle{}^{N}_{N} \xrightarrow{+\,H_2O} R.CO.OH + H.N\langle{}^{N}_{N}$

Unter den drei großen Entdeckungen der aliphatischen Diazoverbindungen, des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure erregte die letzte im In- und Auslande die meiste Bewunderung. Curtius berichtete darüber zuerst Herbst 1890 auf der Naturforscherversammlung in Bremen. Die erste Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff mit ausgesprochen saurem Charakter, die in der Bildung ihrer Salze ganz den Halogenwasserstoffen gleicht und dieselben schwer löslichen Salze liefert, welch letztere sich von den entsprechenden Chloriden nur durch ihre große Explosivität unterscheiden; diese so ganz unerwartete Beobachtung, daß eine Gruppe von drei Stickstoffatomen einem Wasserstoffatom oder dessen elementarem oder radikalem Substituenten analoge Funktionen zu erteilen vermag, wie ein Halogenatom, mußte in der Tat die Augen der ganzen chemischen Welt auf den Entdecker lenken. Curtius erkannte auch sofort die Bedeutung der explosiven Salze der Stickstoffwasserstoffsäure als Sprengstoffe, wenn auch erst während des Weltkrieges das Bleisalz, das Bleiazid, als Initialzünder an Stelle von Knallquecksilber zu bleibender, praktischer Verwendung gelangt ist.

Die Säureazide (45) erwiesen sich aber auch in anderer Richtung als äußerst interessante Verbindungen; beim Erhitzen mit Alkohol entstanden nämlich daraus unter Stickstoffentwicklung und Umlagerung Urethane (48), die bei der Hydrolyse mit Säuren primäre Amine (49) lieferten. Damit war ein Abbau der Carbonsäuren zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren primären Aminen gefunden, der nach seinem Entdecker als die Curtiussche Reaktion bezeichnet wird, und der dem schon länger bekannten Hofmannschen Abbau der Säureamide in bezug auf eindeutigen Verlauf und allgemeine Anwendbarkeit weit überlegen ist.[1]) Als Zwischenprodukt entsteht dabei durch Umlagerung des aus dem Azid unter Stickstoffabspaltung zunächst gebildeten Restes (46) in-

[1]) Ber. **27**, 778 (1894).

folge Valenzausgleichs ein Isocyanat (47), wie später von G. Schroeter[1]) und Störmer[2]) gezeigt wurde; bei der ersten näheren Untersuchung des Hippursäureazids hatte übrigens auch Curtius bereits 1895 ein solches Isocyanat in Händen.[3])

(45) $R.CO.N_3$ $\xrightarrow{-N_2}$ (46) $R.CO.N<$ ⟶ (47) $R.N:CO$

$\xrightarrow{+C_2H_5.OH}$ (48) $R.NH.CO.OC_2H_5$ ⟶ (49) $R.NH_2$

Unterdessen war im Juli 1896 Kekulé in Bonn gestorben, und die dortige philosophische Fakultät schlug Curtius, der vorher noch zwei an ihn ergangene Rufe 1892 nach Würzburg und 1895 nach Tübingen abgelehnt hatte, an erster Stelle vor, suchte aber dann, als sie von den Schwierigkeiten hörte, die E. Fischer in Berlin hatte, um den von ihm beantragten Neubau des chemischen Instituts durchzusetzen, diesen für Bonn zu gewinnen. Als dann E. Fischer doch in Berlin blieb, nahm Curtius die an ihn ergangene Berufung nach Bonn zum Sommersemester 1897 an, um allerdings schon nach einem Jahre Bonn mit Heidelberg zu vertauschen als Nachfolger Victor Meyers auf dem ehrwürdigen Lehrstuhle Bunsens. Der Grund für diesen raschen Wechsel waren Unstimmigkeiten mit dem preußischen Kultusministerium, das sich zur sofortigen Inangriffnahme der Curtius schon bei seiner Berufung nach Bonn in Aussicht gestellten, dringend nötigen Vergrößerung des Institutes nicht entschließen konnte.

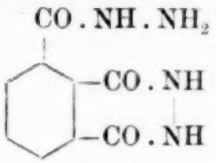
Zu Beginn des Sommersemesters 1898 siedelte Curtius nach Heidelberg über; hier fand er im Institut einen Stab von tüchtigen Assistenten und Dozenten, die zum Teil V. Meyer von Göttingen nach Heidelberg gefolgt waren, v. Auwers, Gattermann, H. Goldschmidt, Jannasch, Klages und Knoevenagel. Ihm selbst folgten von Bonn die Assistenten Mohr, Rissom und Stollé, von denen die beiden ersten schon in Kiel zu seinen Schülern gehörten.

In Bonn und Heidelberg setzte Curtius das Studium des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Derivate nach den verschiedensten Richtungen hin fort. Manche

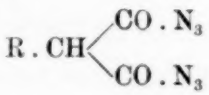
---

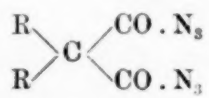
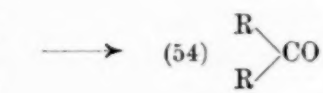
[1]) Ber. **42**, 2336 (1909).
[2]) Ber. **42**, 3133 (1909).
[3]) Vgl. dies. Journ. [2] **87**, 518 (1913).

dieser Arbeiten habe ich des Zusammenhanges halber schon früher erwähnt. Die Curtiussche Reaktion wurde nunmehr auch mit mehrbasischen Säuren durchgeführt, und so aus Dicarbonsäuren die entsprechenden Diamine[1]) und aus Tricarbonsäuren die zugehörigen Triamine[2]) erhalten. Die Ester solcher dreibasischer Säuren, die zwei Carboxyle in Nachbarstellung enthalten, gaben zum Teil mit Hydrazinhydrat Hydrazihydrazide[3]), z. B. Hemimellithsäurehydrazihydrazid (50).

(50) 

„Besondere" Reaktionen zeigten die Azide der α-Oxy-, α-Aminosäuren und solcher mehrbasischer Säuren, welche zwei Carboxyle an ein und demselben Kohlenstoffatom enthalten. In diesen Fällen bleibt die Reaktion nicht bei der Bildung des Amins bzw. Diamins stehen, sondern führt weiter zu Aldehyden bzw. Ketonen. Monoalkylmalonsäuren lassen sich so über die Diazide (51) nach der Curtiusschen Reaktion in Aldehyde (52) und Dialkylmalonsäureazide (53) entsprechend in Ketone (54) überführen.[4]) Curtius und Sieber haben weiter aus Alkylmalonsäuren über die Alkylmalonazidsäuren (55) so auch α-Aminosäuren (56) dargestellt und damit ein allgemeines Verfahren zur synthetischen Gewinnung dieser wichtigen Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe aufgefunden.[5])

(51)  (52)

(53)  (54) 

[1]) Dies. Journ. [2] **91**, 1 (1915).

[2]) Curtius u. Hesse, dies. Journ. [2] **62**, 232 (1900).

[3]) Curtius, dies. Journ. [2] **91**, 39 (1915); vgl. auch die folgende Abhandlung von Curtius und Sandhaas.

[4]) Dies. Journ. [2] **94**, 273 (1916); **95**, 168 (1917).

[5]) Ber. **44**, 1430 (1921); **45**, 1543 (1922); vgl. auch die folgende Abhandlung von Curtius, „Umwandlung von alkylierten Malonsäuren in α-Aminosäuren".

(55) $R.CH\begin{cases}CO.N_3\\CO.OH\end{cases}$ ⟶ (56) $R.CH\begin{cases}NH_2\\CO.OH\end{cases}$

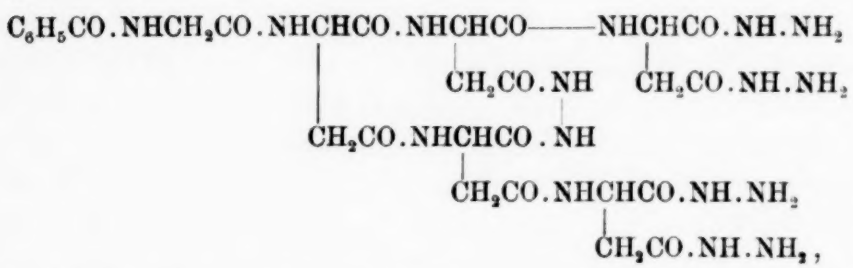
Die Säureazide hat dann Curtius mit seinen Schülern auch zur Verkettung von Aminosäuren und zum Aufbau von Polypeptiden benutzt; sie reagieren nämlich mit Glykokoll und anderen Aminosäuren beim Schütteln in alkalischer Lösung ebenso leicht wie die Säurechloride unter Austritt von Stickstoffwasserstoff. So kann man Hippursäureazid (57) mit Glycin zu Hippuryl-glycin (58) kondensieren, dieses über den Ester und das Hydrazid in Hippuryl-glycinazid (59) überführen und letzteres von neuem mit Glykokoll zu Hippuryl-glycyl-glycin (60) vereinigen usw.[1])

(57) $C_6H_5CO.NHCH_2CO.N_3$ (58) $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.OH$

(59) $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.N_3$

(60) $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.OH$

Zum Teil wurden so äußerst komplizierte Gebilde erhalten, wie das Hippuryl-diasparagyl-asparaginsäurehydrazihydrazid,



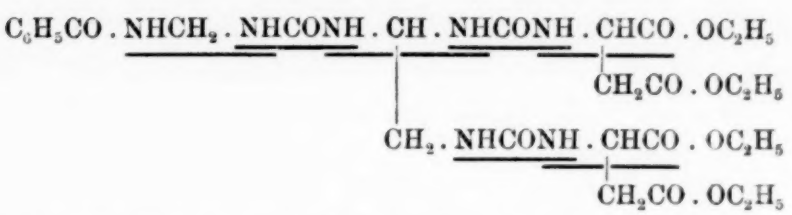
über deren Natur aber die Umlagerung der Azide in einfacher Weise Aufschluß gab.

Auch sehr verwickelt gebaute gemischte Ketten aus Harnstoff-, Methylendiamin- und Aminosäureresten[2]) konnten unter gleichzeitiger Verwendung der aus den Säureaziden durch Stickstoffabspaltung entstehenden Isocyanate in ähnlicher Weise aufgebaut werden, wie z. B. nachstehender Tetraester:

---

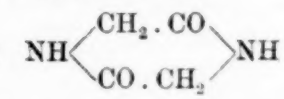
[1]) Dies. Journ. [2] **70**, 57, 137 (1904).

[2]) Dies. Journ. [2] **94**, 85 (1916).



Man gelangt so vom Glykokoll und anderen Aminosäuren zu komplizierten harnstoffartigen Gebilden, welche bei der Hydrolyse teils Formaldehyd und seine Homologen oder Aminoaldehyde liefern, teils von zweibasischen Monaminosäuren zu einbasischen Diaminosäuren hinüberleiten oder endlich aus einer einbasischen Monaminosäure ein Diamin vom Typus des Putrescins entstehen lassen. Wir sehen so eine Reihe von Stoffen, die für synthetische Vorgänge im Organismus gewiß von Bedeutung sind, wie der Formaldehyd, die ferner bei der hydrolytischen Spaltung der Eiweißstoffe auftreten, wie die Diaminosäuren, in relativ einfacher genetischer Beziehung zu den verschiedenen Monaminosäuren. Begegnen wir doch hierbei Körpern derselben Klasse, wie sie auch bei der Fäulnis aus den Eiweißstoffen entstehen.

Eine besonders merkwürdige Verkettung der einfachsten Aminosäure, des Glykokolls, auf anderem Wege hatte Curtius[1]) schon in Erlangen 1883 gelegentlich der Untersuchung des freien Glykokollesters (61) beobachtet. Während dieser beim Stehen in wäßriger Lösung in das bimolekulare Glycinanhydrid (62) übergeht, entsteht daneben, besonders glatt in ätherischer Lösung, die sogen. Biuretbase, welche von Curtius[2]) später mit Sicherheit als Triglycylglycinester (63) erkannt wurde; die Aminoessigsäure geht also so in Form ihres Esters spontan in das eiweißartige Tetrapeptid über.

(61) $NH_2CH_2COOC_2H_5$ (62) 

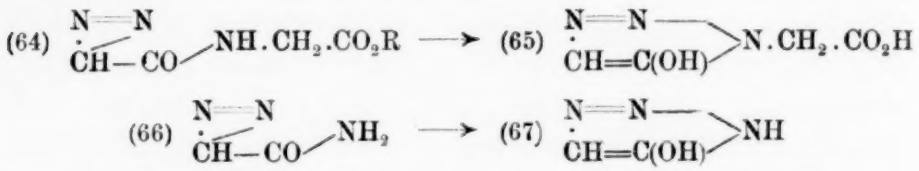
(63) $NH_2CH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2CO.NHCH_2COOC_2H_5$

Die Ester der Polypeptide lassen sich in gleicher Weise wie die der α-Aminosäuren selbst mit salpetriger Säure in die

[1]) Ber. **16**, 753 (1883); **23**, 3041 (1891); Curtius u. Goebel, dies. Journ. [2] **37**, 170 (1888).

[2]) Ber. **37**, 1284 (1904).

entsprechenden Diazoester überführen. Der so aus salzsaurem Glycylglycinester erhaltene Diazoacetylglycinester (64) gab mit Alkalien unter eigentümlicher Umlagerung Salze der 5-Triazolon- bzw. 5-Oxytriazol-1-essigsäure (65)[1]) und in gleicher Weise das einfache Diazoacetamid (66) das 5-Oxytriazol (67) selbst[2]), das fast gleichzeitig Dimroth und Aickelin[3]) auf anderem Wege darstellten.



Der Kieler Botaniker Reinke[4]) hatte in grünen Blättern eine mit Wasserdampf flüchtige Substanz beobachtet, die Aldehydreaktionen gab. In einer gemeinsamen Untersuchung mit Curtius[5]) gelang es diesem, aus dem Destillate grüner Blätter mit Wasserdampf den darin vorhandenen Aldehyd als schwer lösliches Kondensationsprodukt mit m-Nitrobenzhydrazid abzuscheiden. In Heidelberg haben dann Curtius und Hartwig Franzen[6]) diese Untersuchungen in größerem Maßstabe wieder aufgenommen und in den Blättern vor allem das Auftreten eines ungesättigten Fettaldehyds, des α,β-Hexylenaldehyds, neben anderen gesättigten Aldehyden und Alkoholen nachweisen können.

In den letzten 15 Jahren hat Curtius bei gewissen Säureaziden neue, eigenartige Reaktionen aufgefunden, nämlich bei den von ihm als „starr bzw. halbstarr" bezeichneten Aziden. Die „starren" Azide sind solche, welche beim Erhitzen wohl Stickstoff abspalten, aber dabei keine Umlagerung erleiden, sondern mit dem vorhandenen Lösungsmittel in anderer Weise in Reaktion treten. Zu den „starren" Säureaziden gehören zunächst die Azide von Sulfonsäuren, wie das Benzolsulfonsäureazid, das beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen Stickstoff abspaltet, während der übrig-

[1]) Curtius u. Thompson, Ber. **39**, 1383, 3398, 3782 (1906).
[2]) Ebenda, S. 4140; Curtius u. Bockmühl, Ber. **43**, 2441 (1910).
[3]) Ber. **39**, 4390 (1906). [4]) Ber. **14**, 2145 (1881).
[5]) Ber. d. Dtsch. Botan. Ges. **15**, 201 (1897).
[6]) Ann. Chem. **390**, 89 (1912).

bleibende Rest in den Kohlenwasserstoff eingreift und so das entsprechende Aminderivat liefert. Weitere „starre" Azide sind Sulfuryl- und Carbonylazid sowie Carbaminsäureazid, deren Einwirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe in ähnlichem Sinne unter Stickstoffabspaltung, aber ohne gleichzeitige Umlagerung verläuft. Auch Stickstoffwasserstoffsäure selbst vermag bei hohen Temperaturen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in analoger Weise in Reaktion zu treten. Auch Alkylazide gehören hierher, wie das „halbstarre" Benzylazid, das mit Säuren unter Stickstoffentwicklung teilweise sich umlagert, teilweise dabei aber auch ohne Umlagerung in anderer Weise reagiert. Bei diesen Untersuchungen, die bis jetzt nur zum Teil veröffentlicht sind, wurde Curtius besonders von Bertho, Ehrhart und Karl Friedrich Schmidt unterstützt, welch letzterer dann weiter die interessante Umwandlung der Stickstoffwasserstoffsäure in den äußerst reaktionsfähigen Iminrest unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure aufgefunden hat.[1]) Einem Wunsche von Curtius entsprechend hat sein Schüler und mehrjähriger Mitarbeiter Bertho[2]) im vorigen Jahre eine zusammenfassende Darstellung der „Reaktionen der starren Azide" gegeben, auf die der Kürze halber hier verwiesen sei.

Das wissenschaftliche Lebenswerk von Curtius ist, wie der vorstehende Überblick zeigt, von größter Mannigfaltigkeit und dabei doch wieder von seltener Geschlossenheit. Curtius selbst hat in dem ersten zusammenfassenden Vortrag „Über Hydrazin, Stickstoffwasserstoff und die Diazoverbindungen der Fettreihe"[3]), den er am 25 November 1895 vor der deutschen chemischen Gesellschaft hielt, an die Äußerung eines Kollegen über ihn erinnert, daß Curtius bisher eigentlich nur eine Arbeit geliefert habe. 10 Jahre später hat Curtius als Prorektor der Universität Heidelberg in der akademischen Rede vom 22. November 1905 diesen Ausspruch aufs neue bestätigt mit den Worten, „daß die Kette seiner Untersuchungen, über mehr als zwei Jahrzehnte sich erstreckend, sich jetzt wieder zu einem einheitlichen Ringe zusammengeschlossen habe an

[1]) Ber. **57**, 704 (1924).
[2]) Dies. Journ. [2] **120**, 89 (1928); s. auch die folgenden Abhandlungen.
[3]) Ber. **29**, 759 (1896).

der Stelle, von der sie ursprünglich auslief".[1]) Auch die Untersuchungen der späteren Zeit knüpfen, wie wir sahen, bei aller Eigenart der erhaltenen Ergebnisse immer wieder an die großen Erstlingsarbeiten an. Vielleicht kann man darin eine gewisse Einseitigkeit sehen und diese bedauern; wenn man aber die reichen Früchte ins Auge faßt, die diese Beschränkung gezeitigt hat, und den wahrhaft künstlerischen Ausbau dieser einen Arbeit nach den verschiedensten Richtungen näher verfolgt, so steht man immer wieder bewundernd vor der Größe dieses Forschergenius und muß dem Dichter recht geben: „In der Beschränkung zeigt sich erst der Meister".

Curtius war in erster Linie Experimentator. Als echter Schüler Kolbes legte er den Hauptwert auf scharfe und umfassende Ermittlung der Tatsachen. So hat er in die spätere Diskussion über den näheren inneren Bau der von ihm entdeckten aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure nicht eingegriffen, aber mit den zuerst von ihm aufgestellten Ringformeln, wie neuere Untersuchungen von Staudinger[2]) sowie von Lindemann und H. Thiele[3]) gezeigt haben, vielleicht doch das Richtige getroffen. Auch er hat, wie v. Baeyer[4]) bei der Vorfeier seines 70. Geburtstages von sich selbst so schön gesagt hat, seine Versuche nicht angestellt, „um zu sehen, ob er recht hatte, sondern um zu sehen, wie die Körper sich verhalten"; das Leben der Stoffe, die er unter Händen hatte, in ihren vielgestaltigen Umwandlungen bedeutete ihm mehr, als ihre doch letztlich immer toten Formeln. Gerade diese Eigenschaft machte ihn zu einem so ausgezeichneten Lehrer im Laboratorium, bei dem man, wie ich aus eigener Erfahrung weiß, sehr vieles lernen konnte, das man in keinem Buche findet.

Natürlich fehlte es Curtius auch nicht an äußerer Anerkennung seiner hervorragenden Leistungen als Forscher und Lehrer. Schon 1895 wurde ihm der Charakter eines preußischen Geheimen Regierungsrates verliehen, und mit der Be-

---

[1]) Curtius, Robert Bunsen als Lehrer in Heidelberg. Heidelberg, Druck von J. Hörning, 1906.

[2]) Ber. **49**, 1884 (1916); siehe aber wieder dagegen Helv. Chim. Acta **5**, 87 (1922).

[3]) Ber. **61**, 1529 (1928). [4]) Z. f. aug. Chem. **18**, II, 1621 (1905).

rufung auf den Lehrstuhl Bunsens in Heidelberg erhielt er zugleich Titel und Rang eines badischen Geheimrats II. Klasse. Die deutsche chemische Gesellschaft wählte ihn für 1918—1920 zu ihrem Präsidenten und der Verein deutscher Chemiker am 18. Mai 1910 zu seinem Ehrenmitglied. Die Universität Erlangen, von der seine ersten großen Entdeckungen ausgingen, ernannte ihn am 27. Juni 1908 zum Dr. med. h. c. und die Technische Hochschule in Karlsruhe anläßlich seines 70. Geburtstages zum Dr. Ing. E. h. Mehrfach hat Curtius die Ergebnisse seiner Arbeiten in zusammenfassenden Vorträgen vor der deutschen chemischen Gesellschaft und an anderen Orten behandelt, von denen leider nur der bereits erwähnte Vortrag vom 25. November 1895 in Berlin und der vom 19. Mai 1910 auf der Münchener Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, „Über die Hydrolyse des Stickstoffdoppelatoms“ [1]), im Druck erschienen sind. 1904—1905 bekleidete er das Amt eines Prorektors der Universität Heidelberg. Mit Ende des Wintersemesters 1925—1926 trat er von dem Lehramt und der Leitung des Instituts zurück, behielt aber seinen Wohnsitz in Heidelberg bei. Leider sollte er sich nur noch kurze Zeit des Ruhestandes erfreuen. Ein schon längere Zeit vorhandenes Leberleiden, das sich aber durch regelmäßigen, alljährlichen Kurgebrauch in Karlsbad immer wieder besserte, verschlimmerte sich im Laufe des Sommers 1927 derart, daß zu Weihnachten jede Hoffnung auf Wiedergenesung geschwunden war. In den späten Abendstunden des 8. Februar 1928 wurde Curtius dann durch den Tod von seinen Leiden erlöst.

Mit Theodor Curtius ist nicht nur einer der großen Meister der Chemie dahingegangen, sondern zugleich auch ein wahrhaft großer Mensch. Wer ihn zum erstenmal sah, die hochragende, breitschultrige Gestalt mit dem großen, stark geröteten Kopfe, der dachte freilich nicht an einen Gelehrten, der den Lärm des Tages und von Versammlungen scheute und eine stille, allem Äußeren abholde, aber dafür innerlich um so reichere Natur war. Auch im näheren Verkehr übte er eine gewisse Zurückhaltung, die mancher Fernerstehende vielleicht

[1]) Z. f. ang. Chem. 24, I, 2 (1911).

als Gleichgültigkeit empfand. Wer ihm aber wirklich nähertreten durfte, der hatte in ihm einen Freund fürs Leben gewonnen, der an sich wahr machte das Wort Goethes: „Edel sei der Mensch, hilfreich und gut", und der überall, wo er in seiner Umgebung Not sah oder ahnte, mit der Rechten gab, ohne daß die Linke darum wußte.

Curtius war weiter kein Gelehrter, der nur seine enge Wissenschaft kannte. Die Liebe zur Musik, der sein erstes Studium galt, hat ihn sein Leben lang begleitet. In jüngeren Jahren ist er mit seiner wohlklingenden Baritonstimme mehrfach in Konzerten als Sänger aufgetreten; auch hat er eine Reihe eigener Kompositionen hinterlassen. Und noch eine andere Liebe hielt ihn bis zu seinem Tode in ihrem Zauberbann; das waren die Schweizer Berge, wo er 1883—1888 besonders mit dem Führer Christian Klucker aus Sils-Maria verschiedene Erstersteigungen ausführte. Die wunderbare Bergwelt des oberen Engadin zog ihn am meisten an; mit seinem Bruder Friedrich ließ er 1891 die Fornohütte als Stützpunkt zur Aufklärung der damals noch wenig bekannten Bergeller Alpen erbauen. Später kaufte er sich eine kleine Besitzung „Moulin vegl" bei Sils-Maria, die er in den Herbstferien regelmäßig aufsuchte, und wo er, schon ernster erkrankt, im Sommer 1927 zum letzten Male weilte. Dort wird er in aller Gedächtnis fortleben als treuer Freund des Engadin.

Eine Familie hat Curtius nicht gegründet; um so inniger schloß er sich an seine Verwandten und Freunde an, und das liebende Interesse, das er auch seinen Vorfahren entgegenbrachte, bezeugt die von ihm fortgesetzte Sammlung der „Beiträge zur Geschichte der Familie Curtius", die sein früh verstorbener Vetter Richard Curtius begonnen hatte, und die er 1923 auch im Druck erscheinen ließ.

Der Name Theodor Curtius bleibt für alle Zeiten eingegraben in die Tafeln der Wissenschaft, seiner edlen Persönlichkeit aber, der nichts Menschliches fremd war, wird in dankbarer Liebe gedacht werden, solange nur noch einer von denen am Leben ist, die ihm nahestanden, und von den mehr als 150 Schülern, die er im Laufe seiner vierzigjährigen Lehrtätigkeit zu Jüngern der Chemie herangebildet hat.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Reduktion von p-Dimethylaminobenzaldazin, Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin und m-Nitrobenzaldazin in alkalischer und saurer Lösung

Von **Theodor Curtius**† und **Alfred Bertho**[1])

(Eingegangen am 9. Oktober 1929)

Aldehyde bilden bekanntlich mit Hydrazin, indem je nach den Bedingungen entweder nur ein oder zwei Mol. Aldehyd mit einem Mol. Hydrazin sich unter Wasseraustritt kondensieren, entweder Hydrazone (I) oder Azine (II).[2]) Die Hydrazone aromatischer Aldehyde sind im allgemeinen nicht sehr beständig und gehen mit Säuren unter Abspaltung von Hydrazin leicht in die entsprechenden Azine über; letztere lassen sich nach den Beobachtungen von Curtius und Franzen[3]) mit Hydrazinhydrat umgekehrt in die Hydrazone überführen:

$$\text{I}\quad 2\,\text{R.CH:N.NH}_2 \underset{+N_2H_4}{\overset{-N_2H_4}{\rightleftharpoons}} \text{II}\quad \text{R.CH:N.N:CH.R}$$

Die Beständigkeit der Hydrazone (I) nimmt mit dem Eintritt negativer Gruppen, wie der Hydroxyl- oder der Nitrogruppe, in den Benzolkern zu. Offenbar wird hierdurch der basische Charakter des Hydrazons vermindert und so die Reaktionsgeschwindigkeit für die weitere Umsetzung zum Aldazin

---

[1]) Vgl. Alfred Bertho, „Verhalten des p-Dimethylamidobenzaldazins, des as. p-Dimethylamidobenzaldazins und des m-Nitrobenzaldazins bei der Reduktion in saurer und in alkalischer Lösung." Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Curtius u. Jay, dies. Journ. [2] **38**, 112 (1889); Curtius und Pflug, **44**, 535 (1891).

[3]) Ber. **35**, 3234 (1902).

verlangsamt. So sind o-Oxybenzalhydrazin[1]) sowie o-, m- und p-Nitrobenzalhydrazin[2]) leicht erhältliche, ganz beständige Verbindungen.

Bei der Reduktion der aromatischen Aldazine (II) mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entstehen zunächst unter Addition von zwei Wasserstoffatomen, vielleicht unter Zwischenbildung labiler ω-Azotoluole (III)[3]), Benzalbenzylhydrazone (IV), die bei weiterer Einwirkung nochmals zwei Wasserstoffatome aufnehmen und so in symmetrische Dibenzylhydrazine (V) übergehen.

$$\text{II}\ \ R.CH{:}N.N{:}CH.R \xrightarrow{+2H} \text{III}\ \ R.CH_2.N{:}N.CH_2.R$$

$$\longrightarrow \text{IV}\ \ R.CH_2.NH.N{:}CH.R \xrightarrow{+2H} \text{V}\ \ R.CH_2.NH.NH.CH_2.R$$

Die Benzalbenzylhydrazone (IV) liefern bei der Hydrolyse unter Abspaltung von Aldehyden primäre Benzylhydrazine (VI), welch letztere auch aus den oben erwähnten Benzalhydrazinen (I) mit Natriumamalgam, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhältlich sind[4]):

$$\begin{array}{ccccc} \text{IV}\ R.CH_2.NH.N{:}CH.R & & & & \text{I}\ R.CH{:}N.NH_2 \\ \Big| +H_2O & & & & \Big| +2H \\ \longrightarrow & & \text{VI}\ R.CH_2.NH.NH_2 & & \longleftarrow \end{array}$$

Einen anderen Verlauf nimmt die Reduktion der aromatischen Aldazine in saurer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig; hierbei erhält man neben geringen Mengen primärer Benzylamine durch einen etwas verwickelteren Reaktionsmechanismus[5]) hauptsächlich sekundäre Dibenzylamine (VII) und Ammoniak.

$$\text{II}\ \begin{matrix} R.CH{:}N \\ | \\ R.CH{:}N \end{matrix} \xrightarrow{+6H} \text{VII}\ \begin{matrix} R.CH_2 \\ \\ R.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3$$

Curtius und seine Mitarbeiter[6]) haben so eine große Zahl von primären Benzylhydrazinen, sekundären symmetrischen Di-

---

[1]) Cajar, Ber. **31**, 2806 (1898).
[2]) Curtius und Lublin, Ber. **33**, 2460 (1900).
[3]) Vgl. Thiele, Ann. Chem. **376**, 244 (1910).
[4]) Curtius, Ber. **33**, 2459 (1900).
[5]) Franzen, dies. Journ. [2] **72**, 211 (1905).
[6]) Dies Journ. [2] **58**, 369 (1898); **62**, 83 (1900); **85**, 37, 137, 393 (1912).

benzylhydrazinen und sekundären Dibenzylaminen aus den entsprechenden Aldazinen dargestellt.

Wir haben nunmehr drei weitere aromatische Aldazine, das p-Dimethylaminobenzaldazin, das gemischte Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin und das m-Nitrobenzaldazin, nach der gleichen Richtung hin untersucht. Man konnte dabei hoffen, zu Benzylhydrazinen und Benzylaminbasen zu gelangen, die wegen des Vorhandenseins von freien oder alkylierten Aminogruppen in den Benzolkernen erhöhtes Interesse beanspruchten und besondere Eigenschaften zeigen mußten.

Bei der Reduktion des p-Dimethylaminobenzaldazins (VIII) in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam entsteht, wie bei anderen in Alkohol schwer löslichen Aldazinen, sofort unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen das symm. p,p'-Tetramethyldiaminodibenzylhydrazin (IX).

VIII $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$

$\xrightarrow{+4H}$ IX $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$

Dieses ist, zumal bei Gegenwart von Säuren, leicht oxydabel; so erhält man beim Versuch, das salzsaure Salz oder das Pikrat des symm. Hydrazins darzustellen, statt dessen sofort die entsprechenden Salze des Aldazins. Während ferner die Substanz mit Benzoylchlorid eine schön krystallisierende Dibenzoylverbindung (X) liefert, tritt mit Essigsäureanhydrid gleichzeitig Oxydation ein unter Bildung von Acetyl-p-dimethylaminobenzyl-p-dimethylaminobenzalhydrazon (XI), das bei der Hydrolyse wohl p-Dimethylaminobenzaldehyd abspaltet, aber kein weiteres faßbares Produkt ergab.

X $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.N(CO.C_6H_5).N(CO.C_6H_5).CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$

XI $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.N(CO.CH_3).N{:}CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$

Versuche, aus dem symm. Hydrazin durch Oxydation mit Quecksilberoxyd das Hydrazon oder Dihydrotetrazon zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. Ebensowenig gelang es, eine Dinitrosoverbindung des symm. Hydrazins darzustellen und diese über das Nitrosohydrazon in das gesuchte primäre Hydrazin überzuführen. Das symm. p, p'-Tetramethyldiaminodibenzylhydrazin ähnelt also in seinem Verhalten den symm. Oxybenzyl-

hydrazinen[1]), wo es zwar gelang, bis zu faßbaren Nitrosohydrazonen zu kommen, die primären Hydrazine jedoch aus letzteren nicht erhalten werden konnten.

Bei der Reduktion von p, p'-Dimethylaminobenzaldazin in saurer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig entsteht das erwartete p, p'-Tetramethyldiaminodibenzylamin, das in Form seines Pikrats (XII) analysiert wurde.

XII $\begin{matrix}(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2\\(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH, C_6H_2(NO_2)_3.OH$

Daneben werden aber mindestens 35% des angewandten Aldazins unter dem Einfluß der Säure in p-Dimethylaminobenzaldehyd und Hydrazinsalz gespalten, während bei der Reduktion in alkalischer Lösung nur in geringen Mengen Verseifung eintritt. Diese leichte Spaltbarkeit durch Säuren rührt offenbar von der starken Basizität des Aldazins her; wir haben also hier den umgekehrten Vorgang, wie bei der Bildung der Oxy- und Nitrobenzalhydrazine. Aldazine, die basische Gruppen im Benzolkern enthalten, sind reaktionsfähiger als solche mit sauren Substituenten.

Wir haben dann weiter auch ein gemischtes Aldazin, das Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin (XIII) mit Natriumamalgam zu symm. Benzyl-p-dimethylaminobenzylhydrazin (XIV) reduziert.

XIII $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH{:}N.N{:}CH.C_6H_5$

$\xrightarrow{+4H}$ XIV $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$

Analogen Verhältnissen in noch stärkerer Ausprägung sind wir dann bei der Reduktion von m-Nitrobenzaldazin begegnet, wobei die Bildung von m-Aminobenzal-m-aminobenzylhydrazon bzw. m'-Diaminodibenzylhydrazin, oder endlich bei erschöpfender Reduktion diejenige von primärem m-Aminobenzylamin unter Zerfall der Stickstoffkette zu erwarten war.

Wegen der Schwerlöslichkeit des m-Nitrobenzaldazins in Alkohol wurde die alkalische Reduktion mit Natriumamalgam statt in gewöhnlichem in Amylalkohol vorgenommen; doch entstanden hierbei stets nur braune Schmieren, aus denen keine

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 85, 393 (1912).

reinen Substanzen isoliert werden konnten. Auch frühere Versuche von Glaser[1]) im hiesigen Institut über die alkalische Reduktion dieses Aldazins hatten zu keinem Ergebnis geführt.

Wir haben endlich versucht, das m-Nitrobenzaldazin durch überschüssiges wasserfreies Hydrazin zu primärem m-Aminobenzylhydrazin zu reduzieren; dabei konnte zunächst das Hydrazon, das m-Nitrobenzalhydrazin, entstehen, dieses sodann durch Reduktion der Nitrogruppe, ähnlich der Bildung von Anilin aus Nitrobenzol und Hydrazinhydrat[2]), weiter in m-Aminobenzalhydrazin und letzteres schließlich unter Wasserstoffaufnahme in das gesuchte m-Aminobenzylhydrazin übergehen. Indessen wurde auch hier nur ein schmieriges, nicht näher charakterisierbares Produkt erhalten.

Auch bei der Reduktion von m-Nitrobenzaldazin in saurer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig konnte die erwartete m, m'-Diaminodibenzylaminbase nicht isoliert werden. Bei Anwendung von Zinn und Salzsäure als Reduktionsmittel entstand m-Aminobenzaldehyd; dabei werden offenbar zunächst die beiden Nitrogruppen reduziert, das so entstehende m-Aminobenzaldazin aber infolge seiner stark basischen Natur durch die vorhandene Säure sofort unter Wasseraufnahme gespalten.

Beschreibung der Versuche

p-Dimethylaminobenzaldazin (VIII)

Der erforderliche p-Dimethylaminobenzaldehyd wurde anfangs nach dem D.R.P. 118567 von Walter[3]) aus Dimethylanilin, Formaldehyd und p-toluidinsulfosaurem Natrium gewonnen, die Hauptmenge aber später seitens der Badischen Anilin- und Sodafabrik in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle besonders gedankt sei. Schmp. 73°; Sdp. 176—177° bei 17 mm, wie auch Sachs und Steinert[4]) fanden. Der Aldehyd bildet mit Säuren Salze[5])

[1]) Vgl. Rudolf Glaser, „Die Äther des o-Oxybenzaldazins", Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

[2]) v. Rothenburg, Ber. **26**, 2060 (1893).

[3]) Chem. Zentralbl. **1901**, I, 652.

[4]) Ber. **37**, 1733 (1904).

[5]) Staudinger, Ber. **42**, 3979 (1909).

und ist gegen Alkalien verhältnismäßig beständig. Mit Wasserdämpfen ist er entgegen den Literaturangaben, wie eigens festgestellt wurde, immerhin etwas flüchtig.

Zur Überführung in p-Dimethylaminobenzaldazin, das bisher in der Literatur nur kurz erwähnt ist, versetzt man eine warme Lösung von 30 g (etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge) Hydrazinsulfat in ungefähr 2 Liter Wasser langsam unter kräftigem Umschütteln mit einer heißen filtrierten Lösung von 50 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 600 ccm Alkohol. Hierbei fällt das Aldazin in Flocken aus. Um die frei werdende Schwefelsäure zu neutralisieren, die zur Bildung von Aldazinsalz führen würde, gibt man wenige ccm Natronlauge zu und erwärmt noch etwa eine Stunde auf dem Wasserbad (Farbenumschlag von rot in gelb). Dann wird das gelbe Aldazin heiß abgenutscht, häufig mit heißem Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Produkt ist zu den Reduktionsversuchen genügend rein; es schmolz bei 250—255° unter Zersetzung. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol erhält man leuchtend gelbe Blättchen vom Schmp. 256—258° unter Dunkelfärbung und Zersetzung. Vorländer[1]) und Knöpfer[2]) geben den Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 250—253° an. p-Dimethylaminobenzaldazin ist unlöslich in Wasser, Ligroin und Aceton, kaum löslich in Äther (1 Liter löst etwa 0,2 g) und in Toluol, am besten aber immerhin schwer löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol. 1 Liter Alkohol löst in der Kälte nur etwa 1 g, in der Hitze wenig mehr als die doppelte Menge. Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1150 g gaben 19,0 ccm N bei 16° und 757 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4$ (294,31):		Gefunden:
N	19,04	19,09 %

Dihydrochlorid. Reines, umkrystallisiertes Aldazin wird in wenig konz. Salzsäure gelöst, die Lösung im Vakuum eingedampft und der ziegelrote Rückstand zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Mikroskopisch feine Nädelchen, die etwas hygroskopisch sind. Das Salz schmilzt nach vorherigem

[1]) Ber. **39**, 808 (1906).
[2]) Monatsh. **30**, 34 (1909).

Erweichen bei 228—229° unter Zersetzung. Es ist in Wasser kaum löslich; beim Kochen mit Wasser tritt völlige Hydrolyse ein.

0,2564 g gaben nach Carius 0,2030 g AgCl.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_4Cl_2$ (367,25):		Gefunden:
Cl	19,86	19,59 %

Pikrat. Fällt aus dem Gemisch der heißen alkoholischen Lösungen berechneter Mengen Aldazin und Pikrinsäure beim Abkühlen als voluminöser Niederschlag aus und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, ein mikroskopisch feines, dunkelrotes Krystallpulver. Schmp. 215° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

I. 0,1086 g gaben 0,2185 g CO_2 und 0,0517 g H_2O.
0,1398 g „ 22,6 ccm N bei 16,5° und 754 mm.
II. 0,0956 g „ 15,7 ccm N „ 19,5° „ 753 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}O_7N_7$ (523,99)	Gefunden: I.	II.
C	54,96	54,87	— %
H	5,20	5,33	— „
N	18,74	18,59	18,58 „

Symm. p,p'-Tetramethyldiaminodibenzylhydrazin (IX)

20 g fein gepulvertes Rohaldazin werden mit 500 ccm Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, wobei nur der kleinste Teil des Aldazins in Lösung geht und dann 375 g 5 prozent. Natriumamalgam (das dreifache der berechneten Menge) eingetragen. Nach etwa $2^1/_2$ stündigem Kochen unter häufigem Umschütteln ist alles Aldazin verschwunden. Man filtriert die heiße, nunmehr schwach gelblich gefärbte Lösung rasch durch ein großes Faltenfilter. Im Filtrat scheiden sich alsbald feine weißgelbe Nadeln ab, die nach dem Erkalten die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie werden abgenutscht, nach Entfernen der Mutterlauge aus der Saugflasche mit viel Wasser nachgewaschen und über Kali getrocknet. Aus dem alkoholischen Filtrat erhält man beim Abdestillieren des Alkohols bis auf ein Viertel eine zweite Krystallisation. Ausbeute aus den beiden Krystallisationen: 8,2—8,4 g und 4,8—5 g oder insgesamt 65—67 % der Theorie. Schmp. 146—150°. Für die nachfolgenden Ver-

suche kann dieses Produkt ohne weiteres verwendet werden. Alle Reaktionen müssen jedoch mit einem frisch dargestellten Präparat durchgeführt werden, da die Substanz nach wenigen Tagen zu einer braunen Masse verschmiert und nur im zugeschmolzenen Rohr sich etwas länger hält. Krystallisiert man aus Alkohol zweimal vorsichtig und rasch um, wobei man am besten unter Zusatz von 2—3 Tropfen Natronlauge arbeitet und keine mit Salzsäure gehärteten Filter benutzen darf, so erhält man ein analysenreines Produkt von schwach gelblicher Farbe. Dieses schmilzt im Gegensatz zum Rohprodukt erst bei 150—151° unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1297 g gaben 0,3451 g CO_2 und 0,1011 g H_2O.
0,1476 g „ 24,8 ccm N bei 21° und 757,5 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{26}N_4$ (298,34):		Gefunden:
C	72,43	72,56 %
H	8,79	8,72 „
N	18,78	18,96 „

Die Verbindung ist reichlich löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. In Mineralsäuren, sowie in Eisessig löst sie sich spielend mit roter oder rotgelber Farbe.

Versuche zur Darstellung von Salzen

1. 1 g Rohprodukt wurde mit wenig konz. Salzsäure angerieben und das dunkelrote Gemisch im Exsiccator über Kalk zur Trockne gebracht. Aus heißem absoluten Alkohol krystallisierten feine Nädelchen, die bei 228—229° schmolzen. Das Salz war identisch mit dem oben beschriebenen Dihydrochlorid des p-Dimethylaminobenzaldazins. Eine größere Probe des Salzes wurde in Alkohol gelöst und mit Natronlauge versetzt; der entstandene gelbe Niederschlag erwies sich als Aldazin.

2. Eine konz. heiße alkoholische Lösung von 1 g symm. Hydrazin wurde mit der für 2 Mol berechneten Menge Pikrinsäure (0,77 g) in wenig heißem Alkohol versetzt und der tiefrote Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Erhalten wurden 1,0 g eines feinen Krystallpulvers vom Schmp. 215° unter Zersetzung, das mit dem Dipikrat des Aldazins identisch war.

Oxydationsversuche

1. 1 g symm. Hydrazin wurde in 12 prozent. Salzsäure eben gelöst und in einem Erlenmeyer-Kölbchen 2 Tage offen stehen gelassen. Beim Alkalischmachen fiel ein gelber Körper aus, der neben geringeren Mengen Schmieren hauptsächlich aus Aldazin bestand.

2. 0,5 g symm. Dihydrazin wurden in 100 ccm Benzol gelöst und die Lösung 10 Tage lang mit 3 g Quecksilberoxyd verkorkt stehen gelassen. Vom schmutzig gelben Bodensatz wurde abfiltriert und das orangefarbene Filtrat auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Dabei schied sich ein rotgelber Körper ab, der bei etwa 190° zu schmelzen begann und nach einmaligem Umkrystallisieren zum größten Teil aus Aldazin bestand. Beim weiteren Eindampfen der Benzollösung wurde eine minimale Menge eines durch braune Schmieren verunreinigten Körpers erhalten, der nach dem Waschen mit Alkohol bei etwa 135—137° schmolz. Es handelte sich wohl um unverändertes, unreines symm. Dihydrazin.

Symm. Dibenzoyl-p,p′-tetramethyldiaminodibenzylhydrazin (X)

1,2 g frisch dargestelltes symm. Hydrazin werden mit 60 ccm absolutem Alkohol versetzt, wobei nur teilweise Lösung eintritt. Nach Zugabe von wenig mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid (1,2 g) löst sich die Substanz unter Rotfärbung völlig auf. Man erwärmt kurze Zeit gelinde auf dem Wasserbade und macht dann mit Natronlauge alkalisch (Farbenumschlag von Rot in Gelb). Es scheidet sich ein grünlichweißer Niederschlag ab, manchmal in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, der, aus viel Alkohol umkrystallisiert, schöne, grünlichweiße, rhombische Prismen bildet. Ausbeute 1,2 g oder 60% der Theorie. Die Dibenzoylverbindung schmilzt bei 153° zu einer klaren Flüssigkeit. Sie ist verhältnismäßig schwer löslich in Alkohol, kaum merklich in Äther und unlöslich in Wasser. Die Analysen wurden mit einem zweimal umkrystallisierten Produkt ausgeführt.

0,1831 g gaben 0,5073 g CO_2 und 0,1131 g H_2O.
0,2886 g „ 29,2 ccm N bei 22° und 742 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{34}O_2N_4$ (506,47):		Gefunden:
C	75,85	75,80 %
H	6,77	6,91 „
N	11,06	11,11 „

Acetyl-p-dimethylaminobenzyl-p-dimethylaminobenzalhydrazon (XI)

3 g frisch bereitetes symm. Hydrazin werden mit etwa der doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Essigsäureanhydrid (4 g) $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und zur Entfernung des überschüssigen Anhydrids einige Male mit absolutem Alkohol abgedampft. Der zurückbleibende Sirup wird beim Stehen im Vakuum, rascher beim Anreiben mit Alkohol fest. Aus heißem gewöhnlichen Alkohol krystallisiert die Verbindung in weißen, seidenweichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die scharf bei 127° schmelzen. Ausbeute: 70—75 % der Theorie. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Zur Analyse wurde ein dreimal umkrystallisiertes Präparat verwandt.

I. 0,1125 g gaben 0,2937 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
0,1494 g „ 22,1 ccm N bei 20° und 755 mm.
II. 0,1534 g „ 23,2 ccm N bei 21,5° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}ON_4$ (338,34):	Gefunden: I.	II.
C	70,96	71,20	— %
H	7,75	7,96	— „
N	16,56	16,72	16,78 „

Spaltung des Acetylhydrazons

1. Nachweis des abgespaltenen p-Dimethylamidobenzaldehyds. Zwei kleine Proben des Acetylhydrazons wurden im einen Fall mit verdünnter Salzsäure, im anderen mit Eisessig in der Kälte versetzt; sodann wurden in beiden Fällen mit konz. Natriumacetatlösung die Säuren abgestumpft und der dabei entstehende geringe Niederschlag durch wenige Tropfen Essigsäure eben wieder in Lösung gebracht. Auf Zusatz einer mit konz. Natriumacetatlösung abgestumpften konz. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin wurde beide Male bei ganz schwachem Erwärmen eine Ausflockung des Phenylhydrazons des p-Dimethylamidobenzaldehyds

erhalten. Schmelzpunkt des Rohproduktes 146—147°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 148°. Die Substanz erwies sich als identisch mit einem unmittelbar aus dem Aldehyd und salzsaurem Phenylhydrazin dargestellten Vergleichspräparat, das gleichfalls und in Übereinstimmung mit den Angaben von Sachs und Lewin[1]) bei 148° schmolz.

2. Der Nachweis des abgespaltenen primären Hydrazins gelang nicht. Von der Annahme ausgehend, daß durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das abgespaltene primäre Hydrazin das Benzylbenzalhydrazon erhalten werden könnte, wurden zwei Proben mit Salzsäure und Essigsäure in der Kälte gespalten, mit Natriumacetat abgestumpft, der geringe so entstehende Niederschlag durch Zugabe von wenig Essigsäure eben wieder gelöst und mit je einem Tropfen Benzaldehyd versetzt. Bei ganz gelindem Erwärmen schied sich nur bei der mit Essigsäure gespaltenen Probe eine geringe Menge eines Körpers ab, der bei 124—126° schmolz und daher wohl aus wieder zurückgebildetem Acetylhydrazon bestand.

p,p'-Tetramethyldiaminodibenzylhydrazin und salpetrige Säure

1. Versuch. In eine gut gekühlte Lösung von 4 g frisch bereitetem symm. Hydrazin in 100 g 23 prozent. Salzsäure wurde eine Lösung von wenig mehr als der für die Dinitrosoverbindung berechneten Menge Natriumnitrit (2 g in 40 ccm Wasser) unter Rühren im Verlauf von einer Viertelstunde eingetragen und das Gemisch während einer weiteren halben Stunde allmählich mit mäßig konz. Pottaschelösung neutralisiert. Der ausfallende braune Niederschlag (1,9 g), der roh bei etwa 68° schmolz, bestand größtenteils aus Aldehyd, der, aus Wasser umkrystallisiert, in Blättchen vom Schmp. 73° erhalten wurde. Die braune Mutterlauge wurde nach dem Abfiltrieren obigen Niederschlages dreimal ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein brauner Sirup, der keine Reaktion mit Benzaldehyd unter Bildung eines Benzalhydrazons gab.

---

[1]) Ber. **35**, 3569 (1902).

2. Versuch. In einem weithalsigen Rundkolben wurden 3 g symm. Hydrazin in 22 ccm 18,5 prozent. Salzsäure eben gelöst, mit 200 ccm Äther überschichtet und unter Rühren und Eiskühlung im Verlauf von $^3/_4$ Stunden 6 g Natriumnitrit (etwa das Vierfache der theoretischen Menge) in 150 ccm Wasser tropfenweise zufließen lassen. Zur Neutralisation der überschüssigen Salzsäure wurden dann noch etwa 50 ccm einer mäßig konz. Pottaschelösung hinzugefügt und beide Schichten zur Entfernung von Verunreinigungen zusammen abgesaugt. Nach der Trennung im Scheidetrichter wurde die ätherische Lösung im Vakuum eingedunstet. Der schmierige, braune Rückstand bestand zum großen Teil aus Aldehyd, zeigte keine Liebermannsche Nitrosoreaktion und wurde mit Benzaldehyd vergeblich auf primäres Hydrazin geprüft. Die alkoholische Lösung des Rückstandes wurde in Hydrazinsulfatlösung gegossen, alkalisch gemacht und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeflockte Aldazin wurde abgenutscht und zur Entfernung von Schmieren mit Äther gewaschen. Man erhielt 1,2 g gleich 80% der erwarteten Menge.

Reduktion des p-Dimethylaminobenzaldazins in saurer Lösung

30 g Aldazin werden mit 100 g 66 prozent. Zinkstaub im Mörser innig verrieben und das Gemenge im Verlauf von $1^1/_2$ Stunden in vier Portionen von je 32,5 g in 300 ccm kochenden Alkohol eingetragen. Gleichzeitig gibt man jedesmal je ein Viertel eines Gemisches von 46 g Eisessig in 300 ccm Alkohol hinzu. Das Aldazin geht unter Dunkelfärbung zunächst nur teilweise in Lösung. Nach etwa weiteren 4 Stunden ist alles Aldazin verschwunden und die Flüssigkeit nur mehr schwach gelb gefärbt. Man gießt vom unangegriffenen Zink ab, wobei die Lösung nach dem Erkalten vermutlich durch geringe Rückbildung von Aldazin aus seinen Spaltprodukten die ursprüngliche Färbung wieder annimmt. Der Alkohol, der stark nach Essigester riecht, wird abdestilliert und der zähflüssige, braune Rückstand so lange mit Natronlauge versetzt, bis alles Zinkhydroxyd gelöst ist. Hierbei scheidet sich unter starkem Ammoniakgeruch ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl ab. Man gießt das Ganze in einen großen Kolben und leitet so lange

Wasserdampf hindurch, bis kein Öl mehr mit den Wasserdämpfen übergeht. Das etwa 800—1000 ccm betragende Destillat wird ausgeäthert und die ätherische Lösung über Nacht mit Stangenkali getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine geringe Menge (etwa 1 g) eines schwach gelblich gefärbten Öles von charakteristischem, aminartigem Geruch, das aus stark verunreinigtem p,p'-Tetramethyldiaminodibenzylamin besteht. In reinem Zustande wurde die Base nicht isoliert.

Pikrat des p,p'-Tetramethyldiaminodibenzylamins (XII)

Die erhaltene unreine Base (1 g) wird in 20 ccm Alkohol gelöst, eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von 1 g Pikrinsäure zugefügt und die Mischung auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Beim Einstellen in Eis fällt neben etwas Pikrinsäure obiges Pikrat als schöner, roter Körper aus, der, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, feine, ziegelrote Nädelchen bildet, die bei 192° unter Dunkelfärbung schmelzen. Bei ganz langsamer Krystallisation erhält man das Pikrat in derben, großen, tiefroten Nadeln.

2,721 mg gaben über Kalilauge 0,384 ccm N bei 16,5° und 755 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{28}O_7N_6$ (512,40):		Gefunden:
N	16,41	16,55 %

Das bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebene zähflüssige Öl wurde mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung nach dem Filtrieren abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Unter 16—18 mm gingen zwischen 160 und 190° unter geringer Zersetzung 8 g eines zähflüssigen, schwach gelblichen Öles über, das auch in Eis nicht fest wurde. Es zeigte wohl Geruch nach Ammoniak und Aminbase, bestand aber größtenteils aus Aldehyd, denn das ganze Destillat schied, in Äther gelöst und mit 2 g Hydrazinhydrat versetzt, beim Einengen im Vakuum Aldazin aus. Das Filtrat vom letzteren wurde über Nacht im Vakuum völlig eingedunstet. Es hinterblieb nur eine geringe Menge eines gelben Sirups. Der Rückstand bei der Vakuumdestillation des Öles bestand aus einer schwarzbraunen, halbfesten Masse und wurde nicht untersucht.

Zur quantitativen Bestimmung des durch Verseifung entstandenen Aldehyds wurde in einem besonderen Reduktionsversuch das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, der Äther verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit einer warmen wäßrigen Lösung von überschüssigem Hydrazinsulfat geschüttelt. Das gebildete Aldazin wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Seine Menge entsprach einer mindestens 35-prozent. Verseifung des Aldazins.

Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin (XIII)

6,5 g wasserfreies Hydrazin (das doppelte der Theorie) werden in einem kleinen Kölbchen mit 15 g p-Dimethylaminobenzaldehyd versetzt und bis zur völligen Lösung schwach erwärmt. Dann läßt man abkühlen, preßt das entstandene sehr unbeständige p-Dimethylamidobenzalhydrazin zur Entfernung von überschüssigem Hydrazin sofort fest über Glaswolle ab, bringt es in 30 g frisch destillierten Benzaldehyd und erwärmt bis zur Lösung. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelber Brei ab, der abgenutscht, mit viel Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält so 22,5 g Benzal-p-dimethylaminobenzaldazin, das noch durch etwas Benzaldazin und symm. p-Dimethylaminobenzaldazin verunreinigt ist. Ausbeute 90% der Theorie. Das Rohprodukt wird aus heißem Alkohol dreimal umkrystallisiert. Die Löslichkeit des gemischten Aldazins liegt zwischen denjenigen der beiden symmetrischen Aldazine, so daß das Benzaldazin in der Mutterlauge bleibt, während das p-Dimethylaminobenzaldazin durch nicht vollständiges Lösen entfernt werden kann. Die reine Substanz bildet schöne, gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 134°, die in Säuren mit roter Farbe in Lösung gehen.

0,2672 g gaben 39,7 ccm N bei 20° und 751,5 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3$ (251,25):		Gefunden:
N	16,73	16,72%

Symm. Benzyl-p-dimethylaminobenzylhydrazin (XIV)

4 g obigen gemischten Aldazins werden mit 50 ccm Alkohol versetzt, in die siedende Lösung 88 g 5 prozent. Natrium-

amalgam (das dreifache der berechneten Menge) eingetragen und noch $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die nahezu farblose Flüssigkeit wird rasch abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker, hellgelber Krystallbrei von symm. Benzyl-p-dimethylaminobenzylhydrazin aus, der abgenutscht und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält so gelblichweiße Blättchen vom Schmp. 140—141°.

0,1032 g gaben 14,4 ccm N bei 9° und 743 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{21}N_3$ (255,28):		Gefunden:
N	16,46	16,29 %

Alkalische Reduktion des m-Nitrobenzaldazins

Das bereits bekannte Aldazin wurde durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd unter kräftigem Schütteln in überschüssige wäßrige Hydrazinsulfatlösung und kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade in theoretischer Ausbeute gewonnen und krystallisierte aus Eisessig oder Amylalkohol in Übereinstimmung mit den Angaben von Curtius und Lublin[1]) in gelben Nadeln vom Schmp. 194°.

1 g m-Nitrobenzaldazin wurde in 100 ccm Amylalkohol gelöst und in die mit direkter Flamme erhitzte siedende Flüssigkeit 100 g 5 prozent. Natriumamalgam (das vierfache der berechneten Menge für die Reduktion bis zum symm. Aminohydrazin) eingetragen und weitere 8 Stunden erhitzt. Die Lösung wurde zuerst braunrot, war aber nach 1—2 Stunden nur noch schwach gelb gefärbt. Hierauf wurde vom unverändertem Amalgam abgegossen und erkalten lassen. Dabei nahm die Lösung wieder die dunkelrotbraune Färbung an und erstarrte durch das auskrystallisierende Natriumamylat zu einem dickflüssigen Krystallbrei. Von einer Probe wurde nunmehr der Amylalkohol verdampft und der Rückstand ausgeäthert; beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein brauner Sirup, aus dem nichts isoliert werden konnte. Der Hauptteil der amylalkoholischen Lösung wurde zur teilweisen Entfernung des Amylats einige Male mit Wasser ausgeschüttelt, hierauf mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade weitere 4 Stunden mit Natriumamalgam reduziert. Die

[1]) Ber. **33**, 2462 (1900).

Lösung ward beim Kochen erneut farblos, beim Abkühlen aber wieder rotbraun. Sie wurde heiß abgegossen, das Alkoholgemisch größtenteils abfiltriert, der Rückstand ausgeäthert und der Äther im Vakuum verdampft. Es hinterblieb eine rotbraune Schmiere, die sich vom Amylalkohol nicht ganz befreien ließ und keine weitere Reinigung gestattete.

Ein zweiter Reduktionsversuch mit den gleichen Mengenverhältnissen, aber mit einer Dauer von 27 Stunden, lieferte dasselbe Resultat.

Reduktion des m-Nitrobenzaldazins mit wasserfreiem Hydrazin

1 g Aldazin wurde mit 2 g wasserfreiem Hydrazin versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt. Das überschüssige Hydrazin wurde im Vakuum verdampft und der schmierige Rückstand mit Salzsäure eingedunstet. Aus der so erhaltenen wasserlöslichen, zähflüssigen Masse ließ sich kein reines Produkt isolieren.

Reduktion des m-Nitrobenzaldazins in saurer Lösung

1. Mit Zinkstaub und Eisessig. 10 g m-Nitrobenzaldazin wurden in der eben notwendigen Menge Eisessig gelöst, mit der für 18 Wasserstoffatome berechneten Menge Zinkstaub (20 g) versetzt, einer Menge, die zur völligen Reduktion zum m,m'-Diaminodibenzylamin genügen müßte, und das Gemisch 6—8 Stunden in der Nähe des Siedepunktes gehalten. Nach Zusatz von Wasser und verdünnter Schwefelsäure wurde das unangegriffene Aldazin abfiltriert und das Filtrat nach dem Übersättigen mit Natronlauge (starke Ammoniakentwicklung) ausgeäthert. Nach mehrmaligem Durchschütteln mit Wasser zur Entfernung von Ammoniak und Hydrazin wurde der ätherische Auszug über Kali getrocknet und unter Kühlung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Es fielen nur Spuren eines weißen Niederschlages aus, welche sich beim Absaugen sofort unter Braunfärbung zersetzten. Eine mit einem großen Überschuß an Zinkstaub durchgeführte Reduktion blieb gleichfalls ohne Ergebnis.

2. Mit Zinn und Salzsäure. Hierbei entstand aus dem Aldazin durch Reduktion und Hydrolyse m-Aminobenzaldehyd, der durch die Umwandlung in m-Chlorbenzaldehyd nachgewiesen wurde.

5 g m-Nitrobenzaldazin wurden in 200 g Essigester gelöst, mit der für 18 Wasserstoffatome berechneten Menge Zinn (18 g) und Salzsäure versetzt und mehrere Stunden lang im Sieden gehalten. Nach dem Abfiltrieren vom ungelösten Zinn wurde mit wenig Wasser verdünnt und die Flüssigkeit bei 0° mit einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit langsam versetzt. Die so erhaltene Diazoniumverbindung wurde unter gutem Umrühren zu einer heißen salzsauren Kupferchlorürlösung gegeben und der gebildete m-Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf übergetrieben. Schmp. 17°.

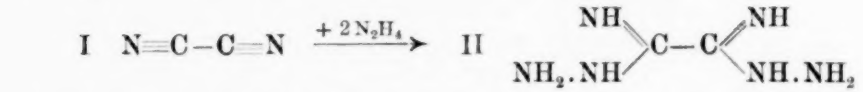
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Einwirkung von Hydrazin auf m-Cyanbenzoesäure

Von **Theodor Curtius†** und **Arnold Hess**[1])

(Eingegangen am 10. Oktober 1929)

Die ersten Beobachtungen über das Verhalten der Cyangruppe gegen Hydrazinhydrat machte Angeli[2]) an dem freien Cyan (I), das ein gut krystallisierendes Additionsprodukt von zwei Mol. Hydrazin an ein Mol. Cyan lieferte. Fast gleichzeitig hatten auch Curtius und Dedichen[3]) diese Verbindung dargestellt und Carbohydrazimin (II) genannt.



Curtius und Dedichen[4]) haben auch bereits Nitrile der aliphatischen und aromatischen Reihe der Einwirkung von Hydrazinhydrat unterworfen.

In neuerer Zeit haben Ernst Müller und Herrdegen[5]) die Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile besonders eingehend studiert und bei dieser Gelegenheit auch eine Zusammenfassung aller bisherigen einschlägigen Untersuchungen gegeben, auf die der Kürze halber hier verwiesen sei. Es gelang ihnen, bei dem einfachsten aliphatischen Nitril, der Blausäure, dem Nitril der Ameisensäure, den verwickelten Reaktionsmechanismus völlig aufzuklären. Das Nitril (III) liefert danach mit Hydrazin, ganz wie das freie Cyan, zunächst

---

[1]) Vgl. Arnold Hess, „Über das Verhalten der Cyangruppe der m-Cyanbenzoesäure gegen Hydrazin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1926. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

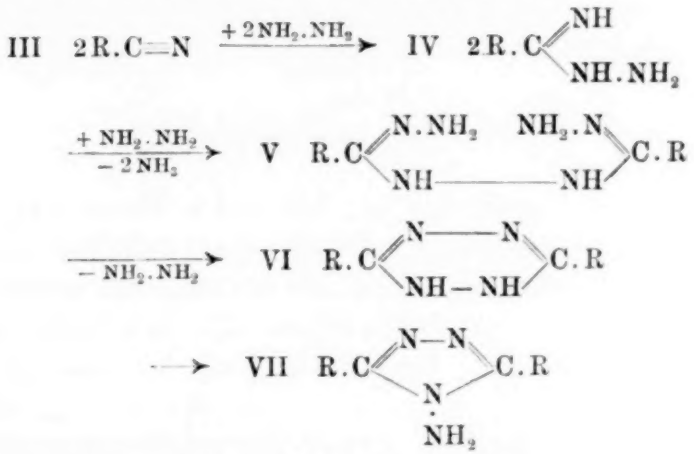
[2]) Gazz. Chim. **23**, II, 103 (1893).

[3]) Dies. Journ. [2] **50**, 245 (1894); **52**, 272 (1895).

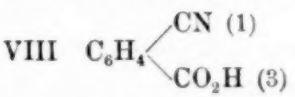
[4]) Ebenda.

[5]) Dies. Journ. [2] **102**, 113 (1921).

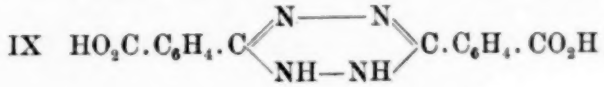
ein Additionsprodukt (IV), von diesem geben zwei Mol. bei weiterer Einwirkung von Hydrazin unter Austritt von zwei Mol. Ammoniak ein im allgemeinen nicht existenzfähiges Zwischenprodukt (V), das sofort unter Abspaltung von einem Mol. Hydrazin in ein Dihydrotetrazin (VI) übergeht, welch letzteres endlich sich zu einem N-Aminotriazol (VII) umlagern kann:



Wir haben nunmehr die Untersuchung auf ein aromatisches Nitril ausgedehnt, das neben der Cyan- auch noch eine Carboxylgruppe enthält, und als Beispiel dafür die leicht zugängliche m-Cyanbenzoesäure (VIII) gewählt.

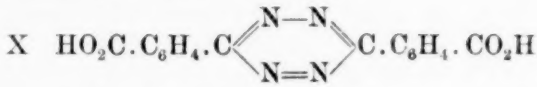


Wasserfreies Hydrazin wirkt schon in der Kälte unter lebhafter Erwärmung auf diese Nitrilsäure ein, und bei nachherigem Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht unter Entwicklung von Ammoniak das freilich nur in amorphem Zustand erhaltene, gelbe Bis-Diammoniumsalz der Diphenylen-N-dihydrotetrazin-m,m'-dicarbonsäure, das mit Benzaldehyd neben Benzaldazin freie Diphenylen-N-dihydrotetrazin-m, m'-dicarbonsäure (IX) als gelblich-rosa gefärbtes, feines Pulver liefert.



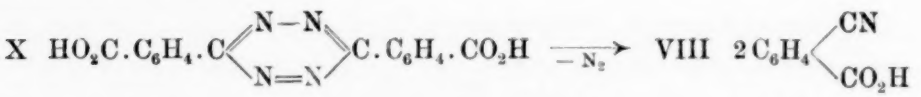
Die Reaktion nimmt also in der Tat den erwarteten Verlauf, indem auch hier, wie in den meisten Fällen, die Zwischenstufen IV und V nicht isoliert werden konnten.

Aus der wäßrigen Lösung obigen neutralen Diammoniumsalzes scheidet sich bei Luftzutritt infolge Oxydation ganz langsam im Laufe von Monaten das prächtig rote, gut krystallisierende saure Diammoniumsalz der Diphenylentetrazin-m,m′-dicarbonsäure ab. Aus diesem erhält man durch Lösen in kalter konz. Schwefelsäure und Ausgießen auf Eis die freie Diphenylentetrazin-m,m′-dicarbonsäure (X) als äußerst feinflockigen, schleimigen Niederschlag.



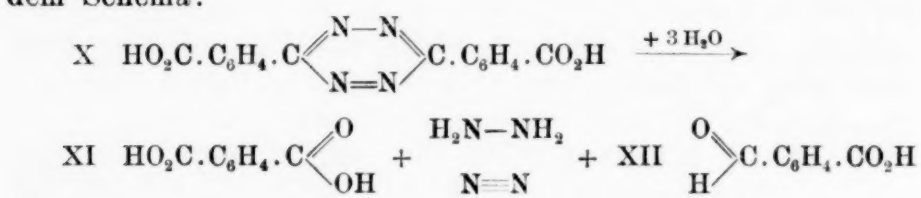
Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Oxydation des Bis-Diammoniumsalzes der Dihydrosäure mit Natriumnitrit und Eisessig. Durch Reduktion mit Schwefelammonium wird Diphenylentetrazin-m,m′-dicarbonsäure (X) umgekehrt wieder in die Dihydrosäure (IX) bzw. deren Ammoniumsalz zurückverwandelt.

Beim Erhitzen für sich zerfällt Diphenylentetrazin-m,m′-dicarbonsäure (X) in m-Cyanbenzoesäure (VIII) und Stickstoff nach dem Schema:



Ein analoges Verhalten zeigt das prächtig-rote Di-Pyridinsalz der Säure, wobei natürlich gleichzeitig auch zwei Mol. Pyridin abgespalten werden.

Zur Hydrolyse wurde die Diphenylentetrazin-m,m′-dicarbonsäure (X) mit 75 prozent. Schwefelsäure erwärmt. Man sollte dabei die Bildung von je einem Mol. Isophthalsäure (XI), Hydrazin, Stickstoff und Isophthalaldehyd (XII) erwarten nach dem Schema:



Erhalten wurden indessen nur Dreiviertel der berechneten Menge Stickstoff, 82% der erwarteten Menge Isophthalsäure und auch zu wenig Hydrazinsalz, dafür aber auch etwas Ammon-

salz; Isophthalaldehyd konnte nicht nachgewiesen werden. Die Hydrolyse muß also zum Teil auch in anderer Richtung verlaufen. Ähnliche Beobachtungen haben früher Curtius, Darapsky und Müller bei dem Tetrazin selbst[1]), der Tetrazindicarbonsäure[2]) und in neuerer Zeit Müller und Herrdegen[3]) bei ihren eingehenden Untersuchungen über die hydrolytische Spaltung alkylierter Tetrazine gemacht.

Beschreibung der Versuche

m-Cyan-benzoesäure (VIII)

Die Säure wurde nach den Angaben von Sandmeyer[4]) aus käuflicher m-Aminobenzoesäure dargestellt. Durch einige Abänderungen gelang es, die Ausbeuten bis über 60% zu steigern.

13,7 g (100 MM.) m-Aminobenzoesäure vom Schmp. 167° (Kahlbaum) wurden mit 19,1 g (200 MM.) konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in 500 ccm Wasser übergossen, wobei bald, bis auf eine geringe Trübung, Lösung eintrat. Nach dem Filtrieren wurden zu der gelben, gut mit Eis gekühlten Lösung, 7 g (100 MM.) Natriumnitrit in 40 ccm Wasser in kleinen Anteilen zugefügt. Hierbei trübte sich die Flüssigkeit zunächst, zum Schluß fiel ein geringfügiger, gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus, der nicht abfiltriert zu werden brauchte. Die so bereitete m-Diazobenzoesäurechloridlösung wurde dann in eine Kupfercyanürlösung bei 90° unter ständiger Bewegung in kleinen Portionen eingegossen. Die Kupfercyanürlösung war durch Eintragen einer Lösung von 31 g Cyankalium (91,2 prozentig) in 50 ccm Wasser in eine solche von 25 g Kupfervitriol in 100 ccm Wasser bei Wasserbadtemperatur hergestellt. Jeder Zusatz bewirkte stürmische Gasentwicklung, ein Niederschlag entstand zunächst nicht, erst gegen Ende in geringer Menge. Die Mischung wurde erst hell, dann dunkelbraun. Nach beendetem Zusatz wurde sie noch 5 Minuten im Sieden gehalten,

[1]) Ber. **39**, 3413 (1906).
[2]) Ber. **40**, 1176 (1907).
[3]) Dies. Journ. [2] **102**, 123 (1921).
[4]) Ber. **18**, 1496 (1885).

abgekühlt und dann mit 75 g konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt. Alsbald fielen reichliche Mengen eines gelbbraunen Pulvers aus. Es wurde abgesaugt, dreimal mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und getrocknet. Die so erhaltene rohe m-Cyanbenzoesäure enthielt noch beträchtliche Mengen Kupfercyanür. Die Masse wurde wiederholt mit Alkohol ausgekocht und von einem unlöslichen, braunen Rückstand abfiltriert. Die alkoholische Lösung wurde nun mit der fünffachen Menge Wasser versetzt, wobei ein gelbbrauner Niederschlag entstand, der sich auch beim Sieden nicht mehr ganz löste. Die braune wäßrig-alkoholische Lösung wurde mit Tierkohle 10 Minuten lang gekocht und heiß abfiltriert. Das Filtrat war grünlichgelb gefärbt. Die Tierkohle wurde nochmals mit Wasser ausgekocht und das Filtrat hiervon mit der Hauptmenge vereinigt. Da das Filtrat noch deutliche Kupferreaktion zeigte, wurde bei 80—90° Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei ein deutlicher, schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer entstand. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelkupfer fiel beim Abkühlen fast reine m-Cyanbenzoesäure als feiner, krystalliner, noch etwas gelblicher Niederschlag aus. Ihre Menge betrug nach dem Trocknen 9,5 g. Schmp. 215°; reine m-Cyanbenzoesäure schmilzt bei 217°.[1]) Das Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft; es gab mit Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr, dagegen fiel mit Schwefelammon noch ein schwarzer Niederschlag aus, hauptsächlich Eisensulfid, das wahrscheinlich aus der Tierkohle stammte. Das heiße ammoniakalische Filtrat wurde neutralisiert und gab beim Abkühlen einen zweiten krystallinen Niederschlag von m-Cyanbenzoesäure, der trocken 0,5 g wog.

Die insgesamt erhaltenen 10 g der noch gelb gefärbten Rohsäure wurden in der erforderlichen Menge siedenden Wassers (etwa 1 Liter) gelöst. Die jetzt angestellten Proben auf Kupfer, Eisen und auch auf Kalk (aus der Tierkohle) verliefen negativ. Die noch gelbe, klare Lösung wurde deshalb, ohne weitere Behandlung mit Tierkohle, über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Der reichliche krystalline Niederschlag wurde abfiltriert, einmal mit kaltem Wasser ausgewaschen und im

[1]) Sandmeyer, Ber. 18, 1499 (1885).

Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten wurden 8,7 g noch immer gelblich gefärbte Säure, die aber den richtigen Schmp. 217° zeigte. Aus dem Filtrat schieden sich nach starkem Einengen noch 0,3 g Säure ab, die aber schon bei 215° schmolz. Die Gesamtausbeute an m-Cyanbenzoesäure betrug also 9 g, entsprechend 61,2% der Theorie.

Die so erhaltene Säure zeigte im wesentlichen die von Sandmeyer[1]) angegebenen Eigenschaften. Sie löst sich leicht in Äther und Alkohol. Ein Teil erfordert 100 Teile kochenden Wassers zur Lösung. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bildet die Säure farblose, anisotrope, zu Büscheln vereinigte Prismen. Schmp. 217°.

I. 0,2118 g gaben 18,6 ccm N bei 20° und 731,3 mm.
II. 0,3110 g „ 26,4 ccm N bei 20° „ 738,9 mm.

	Berechnet für $C_8H_5O_2N$ (147,05):	Gefunden: I.	II.
N	9,53	9,79	9,61 %

Darstellung des wasserfreien Hydrazins

Das wasserfreie Hydrazin wurde nach der Vorschrift von Raschig[2]) durch Entwässerung von käuflichem Hydrazinhydrat mittels festen Ätznatrons mit einigen Abänderungen hergestellt. Statt eines gewöhnlichen Fraktionierkolbens wurde ein eigens für diesen Zweck konstruierter Apparat benutzt, dessen sämtliche beweglichen Teile unter Vermeidung jeden Dichtungsmaterials nur durch Glasschiffe zusammen paßten, mit einem drehbaren Kühler, welcher in aufsteigender, wie absteigender Richtung verwendet werden konnte, ohne den Apparat bei der Umschaltung öffnen zu müssen. Sodann wurde das in Stücke von Bohnengröße zerschlagene Ätznatron bereits am Vorabend mit dem Hydrazinhydrat übergossen und nach mehrfachem Umschütteln über Nacht stehen gelassen. Man braucht dann nicht vor dem Abdestillieren erst mehrere Stunden äußerst langsam anzuheizen, sondern kann, nachdem man sich bei aufwärtsgedrehtem Kühler vom richtigen Siedepunkt des wasserfreien Hydrazins (113°) überzeugt hat, sofort mit der Destillation beginnen, die bei Anwendung von 150 g Hydrat und

[1]) Ber. **18**, 1499 (1885).
[2]) Ber. **43**, 1927 (1910).

150 g Ätznatron in weniger als einer Stunde beendet ist. Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 83,2 g reines Hydrazin vom Sdp. 113,5°; da das angewandte Hydrat, wie die nachfolgenden Bestimmungen zeigen, nur 92,3 prozent. war, betrug die Ausbeute an wasserfreiem Hydrazin 93,9 % der Theorie.

Gehaltsbestimmung des Hydrazinhydrats mit Jodlösung.[1]) Aus einem kleinen Wägekügelchen wurde durch Erwärmen die Luft verdrängt, beim Abkühlen etwa $^1/_2$ g Hydrazinhydrat eingesogen, das offene Ende zugeschmolzen und das Ganze gewogen. Angewandt: 0,4610 g. Darauf wurde das Kügelchen in einen Meßzylinder unter destilliertem Wasser zertrümmert, die Lösung in einen 500 ccm-Meßkolben filtriert, mit Wasser nachgewaschen und bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden je 25 ccm nach Zugabe von 75 ccm destilliertem Wasser, 1 g Kaliumbicarbonat und 5 ccm Stärkelösung mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung auf blau titriert.

Angewandte Hydrazinhydratlösung:	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-Jodlösung:
I. 25 ccm	16,95 ccm
II. 25 „	17,05 „
III. 25 „	16,95 „
IV. 25 „	17,05 „
	Mittel: 17,00 ccm

Die angewandten 0,4610 g käufliches Hydrazinhydrat enthielten also nur 0,4256 g reines Hydrat entsprechend einem Gehalt von 92,32 %.

Gehaltsbestimmung des wasserfreien Hydrazins. Wie beim Hydrat wurde eine Probe Hydrazin im Wägekügelchen abgewogen, in einem 250 ccm-Meßkolben in Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. Angewandt: 0,2058 g. Von dieser Lösung wurden je 20 ccm unter Zugabe von je 75 ccm destillierten Wassers, 1 g Kaliumbicarbonat und 5 ccm Stärkelösung mit $^1/_{10}$ n-Jodlösung auf blau titriert.

Angewandte Hydrazinlösung:	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-Jodlösung:
I. 20 ccm	20,18 ccm
II. 20 „	20,10 „
	Mittel: 20,14 ccm

Die angewandten 0,2058 g enthielten somit 0,2017 g reines Hydrazin; das dargestellte wasserfreie Hydrazin war also 98,1 prozentig.

Bis-Diammoniumsalz der Diphenylen-N-dihydrotetrazin-m,m′-dicarbonsäure

4,41 g m-Cyanbenzoesäure (30 MM.) wurden mit dem doppelten der berechneten Menge, 3,84 g, wasserfreien Hydrazins

[1]) Vgl. Stollé, dies. Journ. [2] **66**, 333 (1902).

(120 MM.) zusammengegeben. Dabei trat lebhafte Erwärmung ein. Ohne großen Überschuß an Hydrazin geht die Säure auch beim Erhitzen auf dem Wasserbade nicht in Lösung. Es trat bald Entwicklung von Ammoniak und Gelbfärbung ein. Nach viertelstündigem Erhitzen begann die Masse unter stärkerem Schäumen fest zu werden und war nach einer weiteren Viertelstunde zum allergrößten Teil erstarrt. Nach dem Erkalten wurde der Kolben in einen Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure gebracht und so das überschüssige Hydrazin im Verlauf von mehreren Wochen völlig entfernt.

Das Reaktionsprodukt stellte eine sehr harte, zähe, blasige Masse von gelber Farbe dar, die sich an der Luft unter Tetrazinbildung alsbald rot färbte. Sie wurde fein zerrieben und zur Entfernung der letzten Spuren Hydrazin weiter im Exsiccator belassen. Die Substanz war danach rein gelb.

Beim Erhitzen auf dem Spatel tritt kein eigentliches Schmelzen, sondern Zersetzung unter lebhaftem Schäumen ein. Die sich entwickelnden Gase und Dämpfe bläuen rotes Lackmuspapier; Geruch nach Ammoniak konnte indessen nicht wahrgenommen werden. Bei stärkerem Erhitzen stößt die Substanz brennbare Gase aus und hinterläßt eine schwarze, kohlige Masse. Beim Erhitzen im Röhrchen schrumpft die Substanz bei 200° unter Aufhellung der Farbe und schmilzt bei 203° unter Zersetzung. In kaltem Wasser ist der Körper als Diammoniumsalz leicht löslich, in Alkohol und in Äther unlöslich.

I. 3,966 mg gaben 0,952 ccm N bei 17° und 757 mm.
II. 2,662 mg „ 0,664 ccm N „ 18° „ 760 mm.
III. 3,240 mg „ 0,780 ccm N „ 19° „ 760 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4N_8$ (388,24):	Gefunden: I.	II.	III.
N	28,87	28,13	29,28	28,15 %

Hydrazinbestimmung. 0,3562 g des analysierten Diammoniumsalzes wurden in 20 ccm Wasser gelöst und sofort mit einer Lösung von 0,45 g Benzaldehyd in 140 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt. Der hell rötlichgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Erhalten 0,6817 g.

Das Produkt, ein Gemisch von Benzaldazin und freier Diphenylen-N-dihydrotetrazindicarbonsäure, wurde mit Äther ausgezogen. Das ätherische Filtrat hinterließ beim Verdunsten 0,4101 g Benzaldazin vom Schmp. 93° statt berechnet 0,3819 g. Auf dem Filter blieben 0,2996 g freie Säure zurück statt berechnet 0,2974 g.

Diphenylen-N-dihydrotetrazin-m,m′-dicarbonsäure (IX)

Die, wie eben beschrieben, aus dem Diammoniumsalz durch Zerlegung mit Benzaldehyd erhaltene freie Säure bildete ein schwach gelblich-rosa gefärbtes feines Pulver, das unter dem Mikroskop keine Krystallstruktur zeigte. In Wasser, Alkohol und allen indifferenten Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich. Von Alkalien wird sie unter Salzbildung aufgenommen. Auf dem Spatel zersetzt sie sich beim Erhitzen unter teilweisem Schmelzen, höher erhitzt liefert sie brennbare Produkte unter Hinterlassung einer schwarzen, schwer verbrennlichen Kohle. Im Röhrchen schmilzt die Säure bis 285° noch nicht.

I. 7,057 mg gaben 1,017 ccm N bei 17° und 748 mm.
II. 5,270 mg „ 0,774 ccm N „ 17° „ 748 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4N_4$ (324,14):	Gefunden: I.	II.
N	17,29	16,70	17,02 %

Saures Diammoniumsalz der Diphenylen-tetrazin-m,m′-dicarbonsäure

0,5507 g mit möglichster Sorgfalt hergestelltes Bis-Diammoniumsalz der Dihydrosäure wurden mit 5 ccm Alkohol in ein weites Reagenzglas übergespült, durch Zugabe von 20 ccm destillierten Wassers in Lösung gebracht, und, mit Kanalstöpsel versehen, zwecks langsamer Oxydation durch den Luftsauerstoff sich selbst überlassen. Nach einigen Monaten war die anfangs rot gewordene Lösung wieder gelb geworden, und am Boden fanden sich 0,3010 g einer prächtig roten, krystallinischen Verbindung. Unter dem Polarisationsmikroskrop erwies sie sich als aus einheitlichen, anisotropen, kleinen Prismen bestehend, die schwachen Dichroismus zeigten. Auf dem Spatel erhitzt, verbrannte der Körper mit rußender Flamme, ohne vorher eigentlich zu schmelzen. Im Röhrchen verfärbte er sich, war aber bis 277° noch nicht geschmolzen. In kaltem Wasser nicht, in heißem nur in Spuren löslich, in Alkohol, auch in Amylalkohol unlöslich. Nach der Analyse stellt die Substanz das saure Diammoniumsalz der Tetrazinsäure dar.

I. 3,304 mg gaben 0,666 ccm N bei 16° und 758 mm.
II. 3,657 mg „ 0,745 ccm N „ 15° „ 750 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4N_6$ (354,17):	Gefunden: I.	II.
N	23,73	23,76	23,82 %

Aus dem Bis-Diammoniumsalz der Diphenylen-N-dihydrotetrazindicarbonsäure war also bei der Oxydation durch Luft das saure Salz der Tetrazindicarbonsäure entstanden. Das Filtrat mußte also ein Mol. abgespaltenes Hydrazin enthalten. Zur quantitativen Bestimmung wurde das Filtrat nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mit Benzaldehyd geschüttelt und der entstehende Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Dieses Produkt schmolz unscharf und unvollständig zwischen 195 und 200°. Es wurde mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben 0,3005 g Benzaldazin vom Schmp. 92—93°, während 0,2952 g zu erwarten waren. Der in Äther unlösliche Anteil (0,0365 g), $^1/_{10}$ der angewandten Substanz, bildete ein hellgelbes Pulver, das wahrscheinlich aus Dihydroverbindung bestand, die sich der Oxydation entzogen hatte.

Diphenylen-tetrazin-m,m'-dicarbonsäure (X)

I. Aus dem sauren Diammoniumsalz der Diphenylentetrazindicarbonsäure

Das sonst in allen Mitteln unlösliche Salz ist in konz. Schwefelsäure schon in der Kälte mit braunroter Farbe löslich. Erst bei längerem Erhitzen der schwefelsauren Lösung auf höhere Temperatur tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein und Aufhellung der Farbe bis hellbraun.

Eine Lösung von 0,5 g des sauren Diammoniumsalzes in konz. Schwefelsäure wurde auf Eis gegossen, nach dem Schmelzen des Eises der entstandene rote Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die so erhaltene freie Diphenylentetrazindicarbonsäure (0,49 g) war von äußerst feiner, flockiger, schleimiger Beschaffenheit und ließ sich nur sehr schwer absaugen und auswaschen.

4,906 mg gaben 0,732 ccm N bei 23° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_4$ (322,12):	Gefunden:
N	17,40	17,09 %

II. Aus dem Bis-Diammoniumsalz der Diphenylen-N-dihydrotetrazindicarbonsäure

Die wäßrige Lösung des neutralen Salzes der Dihydrosäure wurde mit Natriumnitritlösung versetzt und Eisessig zugefügt. Dabei fiel die Tetrazinsäure als roter, feinflockiger, schleimiger Niederschlag aus, der wiederum allein in konz. Schwefelsäure löslich war. Der erhaltene rote Niederschlag wurde in zwei Teile geteilt, der eine nur kalt mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, der andere wiederholt mit diesen Mitteln ausgekocht. Beide Produkte zeigten keine krystalline Struktur. Sie waren bei 285° noch nicht geschmolzen. Das ausgekochte Produkt wurde analysiert.

I. 3,965 mg gaben 0,598 ccm N bei 22° und 752 mm.
II. 5,158 mg „ 0,759 ccm N bei 19° „ 762 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4N_4$ (322,12):	Gefunden: I.	II.
N	17,40	17,26	17,24 %

Zerfall beim Erhitzen. In einem Reagenzrohr mit Ableitung zum Verdrängungsapparat wurde eine abgewogene Menge Diphenylentetrazindicarbonsäure im Ölbad erhitzt und der gegen 270—280° frei werdende Stickstoff im Eudiometer aufgefangen.

I. 0,3221 g gaben 24,7 ccm N bei 23° und 723,6 mm.
II. 0,3221 g „ 24,3 ccm N bei 18° und 735,5 mm.

	Berechnet für 1 Mol. N bei 0° und 760 mm:	Gefunden: I.	II.
N	22,4	21,7	22,1 ccm

Der Rückstand war unreine m-Cyanbenzoesäure, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zwischen 214° und 217° schmolz.

Neutrales Pyridinsalz der Diphenylen-tetrazin-m,m′-dicarbonsäure

0,5 g reines saures Diammoniumsalz wurden mit 65 ccm Pyridin aufgekocht und die klare, dunkelrote Lösung von dem noch Ungelösten heiß abfiltriert. Beim freiwilligen Verdunsten des Pyridins hatten sich nach und nach mehr als 1 g schön scharlachrot gefärbter Krystalle ausgeschieden, die abfiltriert, mit Pyridin ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure

getrocknet wurden. Die Krystalle begannen bereits nach kurzer Zeit zu verwittern. Frisch hergestellt, zeigten sie unter dem Mikroskop rhombische Formen. Aus dem stark rot gefärbten Filtrat der Pyridinverbindung fiel mit Salzsäure freie Diphenylentetrazindicarbonsäure als äußerst feiner, schleimig-voluminöser, blauroter Niederschlag aus.

Die frisch bereitete und nur kurz getrocknete Pyridinverbindung wurde analysiert.

I. 3,939 mg gaben 0,611 ccm N bei 22° und 754,5 mm.
II. 5,360 mg „ 0,826 ccm N bei 23° „ 754,5 mm.
III. 5,276 mg „ 0,809 ccm N bei 21° „ 754,5 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{20}O_4N_6$ (480,22): (1 Mol. Säure + 2 Mol. Pyridin)		Gefunden: I.	II.	III.
N	17,50	17,81	17,65	17,67 %

Beim Erhitzen des Pyridinsalzes auf dem Spatel entzündete sich das entweichende Pyridin. Der rote Rückstand verbrannte bei höherer Temperatur mit rußender Flamme unter Hinterlassung eines geringfügigen, kohlig-teerigen Produktes. Beim Erhitzen im Reagenzrohr trat Farbänderung von Rot in Blaurot ein, gleichzeitig destillierte Pyridin ab. Bei stärkerem Erhitzen zersetzte sich der Körper, ohne eigentlich zu schmelzen. Im Schmelzpunktröhrchen trat bei 120° Farbänderung ein, zwischen 160 und 210° entwickelte sich ein weißer Rauch, bei 260° war die Substanz noch nicht geschmolzen.

Zerfall beim Erhitzen. Eine abgewogene Menge der Pyridinverbindung wurde in einem Reagenzrohr mit Ableitung zum Verdrängungsapparat im Ölbade erhitzt und der frei werdende Stickstoff gemessen. Zunächst hatten sich Tröpfchen von Pyridin im Ableitungsrohr abgesetzt. Bei 300—310° begann die Stickstoffentwicklung und war in wenigen Minuten beendet.

I. 0,2401 g gaben 15,4 ccm N bei 26° und 722 mm.
II. 0,2401 g „ 15,5 ccm N bei 24° „ 728 mm.
III. 0,2401 g „ 15,8 ccm N bei 27° „ 724 mm.

Berechnet für 1 Mol. N bei 0° und 760 mm:		Gefunden: I.	II.	III.
N	11,2	13,3	13,7	13,7 ccm

Im Zersetzungsrohr hatte sich eine geringe Menge eines weißen Sublimats angesetzt, das nach einmaligem Umkrystalli-

sieren aus Wasser bei 216—217° schmolz und aus m-Cyanbenzoesäure bestand.

Reduktion der Diphenylen-tetrazin-m,m'-dicarbonsäure (X) zur Dihydrosäure (IX)

Diphenylentetrazindicarbonsäure wurde in wenig Wasser suspendiert und tropfenweise mit frisch bereitetem Schwefelammonium versetzt. Die Farbe ging dabei von Rot in rein Gelb über. Die von wenig Rückstand abfiltrierte Lösung wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Das feste, gelbe Produkt, offenbar das Ammoniumsalz der Diphenylendihydrotetrazindicarbonsäure, war an der Luft ziemlich beständig und wurde nur langsam wieder rot. Es zeigte unter dem Mikroskop keine Krystallstruktur. Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzte es sich lebhaft bei 170—180° unter Abspaltung von Ammoniak, bei 270° war der Rest noch nicht geschmolzen. Die Substanz wurde unter Aufkochen in Wasser schnell gelöst und filtriert. Auf Zusatz von Nitrit und Essigsäure zu der erkalteten Flüssigkeit trat rasch Rückoxydation zu blauroter Tetrazindicarbonsäure ein, die wie sonst schleimig-voluminös ausfiel.

Mit anderen gebräuchlichen Reduktionsmitteln ließ sich Diphenylentetrazindicarbonsäure nicht zur Dihydrosäure reduzieren.

Hydrolyse der Diphenylen-tetrazin-m,m'-dicarbonsäure (X)

0,3221 g Substanz wurden in den Zersetzungsapparat gebracht, dieser mit Kohlendioxyd entlüftet, darauf 30 ccm 75 prozent. Schwefelsäure zugelassen und auf freier Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde der Stickstoff mit Kohlendioxyd in das Azotometer übergetrieben. Aufgefangen wurden 17,3 ccm Stickstoff bei 12° und 764 mm, das sind 16,4 ccm bei 0° und 760 mm, während sich für 1 Mol. Stickstoff 22,4 ccm berechnen. Es wurden also nur rund drei Viertel der theoretischen Menge erhalten.

In der braunen schwefelsauren Lösung zeigte sich nach dem Erkalten eine feine, krystalline Abscheidung, die sich beim Verdünnen mit Wasser in der Kälte nicht löste. Sie

wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Diese Substanz war bis 285° nicht geschmolzen, gab aber, im Rohr erhitzt, ein weißes, krystallines Sublimat unter Hinterlassung eines geringfügigen, kohligen Rückstandes. Das Sublimat war schwer löslich in heißem Wasser und verhielt sich wie eine starke Säure. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert. Damit angestellte Proben auf Schwefelsäure und Stickstoff verliefen negativ. Die Substanz erwies sich als Isophthalsäure und wurde zur Charakterisierung durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in den Methylester übergeführt. Dieser hinterblieb beim Eindunsten der Lösung im Vakuum über Ätzkali als weiße Krystallmasse. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden zollange, feine, weiße, seidenglänzende Nadeln erhalten, die den Schmp. 65° des Isophthalsäuredimethylesters zeigten.

Das stark schwefelsaure Filtrat von der Isophthalsäure wurde zur Bestimmung des Hydrazins mit Wasser verdünnt, mit Soda abgestumpft und mit einigen Tropfen Benzaldehyd geschüttelt. Der entstandene sehr geringfügige, gelbliche Niederschlag wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die erhaltenen nadelförmigen, gelben Krystalle waren Benzaldazin vom Schmp. 93°.

Das Filtrat vom Benzaldazin, das auf Zusatz von weiterem Benzaldehyd keine Ausscheidung mehr gab, wurde zur Entfernung überschüssigen Benzaldehyds ausgeäthert, eingedampft, mit Natronlauge übersättigt und das frei werdende Ammoniak in überschüssige verdünnte Salzsäure eindestilliert. Beim Eindampfen des salzsauren Destillats hinterblieben 0,0085 g Chlorammon.

Bei einem Versuche, Diphenylentetrazindicarbonsäure durch noch stärkere Schwefelsäure (bis 96 prozent.) zu hydrolysieren, war die Gasentwicklung lebhafter, auch wurde bedeutend mehr Gas aufgefangen. 0,3221 g gaben 37,6 ccm gegenüber 16,4 ccm bei obigem Versuch. Vermutlich enthielt das erhaltene Gas neben Stickstoff auch Wasserstoff. Isophthalsäure war in ziemlich reichlicher Menge entstanden. Dagegen war kein Hydrazin mehr nachweisbar, wohl aber Ammonsalz.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Hydrazid und Azid der p-Äthoxybenzoesäure

Von **Theodor Curtius†** und **Werner Ulmer**[1])

(Eingegangen am 3. Oktober 1929)

In der Reihe der Phenolcarbonsäuren wurden die drei isomeren Hydrazide der o-, m- und p-Oxybenzoesäure schon vor längerer Zeit von Curtius, Struve und Radenhausen[2]) dargestellt. Später haben Curtius und Melsbach[3]) auch den Methyläther des p-Oxybenzhydrazids, das Anissäurehydrazid, näher beschrieben.

Wir haben nunmehr auch den entsprechenden Äthyläther, das p-Äthoxybenzhydrazid (I), auf die übliche Weise aus p-Äthoxybenzoesäureäthylester und Hydrazinhydrat dargestellt und dem Abbau nach der Curtiusschen Reaktion unterworfen. Das Hydrazid (I) wurde zu diesem Zwecke mit salpetriger Säure zunächst in p-Äthoxybenzazid (II) und dieses weiter durch Erhitzen in das Isocyanat (III) übergeführt. Letzteres gab mit Alkohol ein Urethan (IV), das bei der Hydrolyse eigentlich p-Äthoxyanilin oder p-Phenetidin (V) liefern sollte; beim Erhitzen des Urethans mit konz. Salzsäure im Rohr wurde aber gleichzeitig auch die Äthylgruppe abgespalten und so schließlich nur p-Aminophenol (VI) in Form seines salzsauren Salzes erhalten. Vielleicht wird sich das Urethan auf anderem Wege, nach dem Verfahren von Jeffreys[4]) durch Destillation mit gelöschtem Kalk, auch so spalten lassen, daß unter Erhaltung der Äthylgruppe p-Phenetidin (V) entsteht, doch wurden bisher noch keine Versuche in dieser Richtung angestellt.

---

[1]) Vgl. Werner Ulmer, „Über das Hydrazid und Azid der p-Oxäthylbenzoesäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Dies. Journ. [2] **52**, 227 (1895).

[3]) Dies. Journ. [2] **81**, 548 (1910).

[4]) Ber. **30**, 900 (1897).

I $C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH.NH_2$ II $C_2H_5O.C_6H_4.CO.N_3$

III $C_2H_5O.C_6H_4.N:CO$ IV $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.OC_2H_5$

V $C_2H_5O.C_6H_4.NH_2$ VI $HO.C_6H_4.NH_2$

Wir haben weiter das Hydrazid und Azid der p-Äthoxybenzoesäure noch durch eine große Zahl anderer Umwandlungsprodukte näher charakterisiert, von denen an dieser Stelle nur die Bildung von p-Äthoxybenzal-p-äthoxybenzhydrazid (VII) bei längerem Stehen einer alkoholischen Lösung des Hydrazids (I) mit verdünnter Natronlauge kurz erwähnt sei. Wie nach den Untersuchungen von Curtius[1]) sowie von Curtius und Melsbach[2]) zu erwarten war, entsteht also auch hier infolge eines eigentümlichen Reduktionsprozesses[3]) aus 2 Mol Hydrazid 1 Mol des entsprechenden Aldehydkondensationsproduktes (VII), das bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure in p-Äthoxybenzoesäure, Hydrazinsulfat und p-Äthoxybenzaldehyd zerfällt.

VII $C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OC_2H_5$.

Beschreibung der Versuche

p-Äthoxy-benz-hydrazid, $C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH.NH_2$

p-Oxybenzoesäure, die uns die Badische Anilin- und Sodafabrik in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte, wurde nach den Angaben von Ladenburg und Fitz[4]) folgendermaßen in p-Äthoxybenzoesäureäthylester übergeführt:

14 g p-Oxybenzoesäure ($^1/_{10}$ Mol) werden mit 15,2 g fein gepulvertem Kali ($^2/_{10}$ Mol) in einer Reibschale innig verrieben und mit 33 g Jodäthyl ($^2/_{10}$ Mol) in einer Volhardschen Röhre 8 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Öffnen zeigt die Bombe nur geringen Druck. Das rötlich gefärbte Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, wobei das gebildete Jodkalium in Lösung geht, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Natriumthiosulfatlösung entfärbt, im Scheidetrichter mit kalt gesättigter Sodalösung mehrmals geschüttelt und der ölig abgeschiedene Ester mit Äther aufgenommen. Nach mehrstündigem Trocknen

[1]) Ber. **33**, 2559 (1900).
[2]) Dies. Journ. [2] **81**, 501 (1910).
[3]) Ebenda S. 520.
[4]) Ann. Chem. **141**, 253 (1867).

der ätherischen Lösung über Chlorcalcium wird der Äther abdestilliert. Der Ester ging unter 11 mm Druck bei 142° als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit konstant über. Nach zweimaliger Rektifikation betrug die Ausbeute 8 g entsprechend 40 % der Theorie.

0,1474 g gaben 0,3662 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$ (194):		Gefunden:
C	68,04	67,76 %
H	7,22	7,40 „

Zur Überführung in p-Äthoxybenzhydrazid werden 20 g Ester mit 10 g Hydrazinhydrat im Schliffkolben 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zur Vervollständigung der Umsetzung gibt man sodann 3 ccm absoluten Alkohol hinzu und läßt nochmals eine Stunde kochen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Hydrazid in schwach bläulichen, derben Nadeln aus, die nach wiederholtem Waschen mit Äther rein weiß werden und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 124° schmelzen. Ausbeute: 16,5 g oder 89 % der Theorie.

0,1443 g gaben 0,3126 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.
0,1248 g „ 16,6 ccm N bei 17° und 759 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$ (180):		Gefunden:
C	60,00	59,76 %
H	6,66	6,82 „
N	15,55	15,64 „

Hydrochlorid. Fällt beim Sättigen einer Lösung von 2 g Hydrazid in 10 ccm absolutem Alkohol mit trockenem Salzsäuregas als weißer Niederschlag nahezu quantitativ aus und bildet, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, kleine, farblose Täfelchen vom Schmp. 216°.

0,1236 g gaben 13,6 ccm N bei 16° und 763 mm.
0,0900 g „ 0,0580 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{13}O_2N_2Cl$ (216):		Gefunden:
N	12,90	13,05 %
Cl	16,20	16,13 „

Benzalverbindung. Die wäßrige Lösung von 2 g Hydrazid wird mit 1,2 g Benzaldehyd geschüttelt, wobei die Benzalverbindung als weißer, flockiger Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in heißem Alkohol gelöst; auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung

scheidet sich die Substanz in feinen, weißen Nadeln ab. Schmp. 197°.

0,1490 g gaben 0,3905 g CO_2 und 0,0814 g H_2O.
0,1166 g „ 10,8 ccm N bei 26° und 757 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268):		Gefunden:
C	71,26	71,48 %
H	5,98	6,11 „
N	10,44	10,58 „

o-Oxybenzalverbindung. Wird analog aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd dargestellt und bildet farblose, glänzende Krystallblättchen, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 192° schmelzen.

0,1428 g gaben 12,0 ccm N bei 16° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284):		Gefunden:
N	9,86	9,94 %

m-Methoxybenzalverbindung. Entsteht in gleicher Weise aus äquimolekularen Mengen Hydrazid und m-Methoxybenzaldehyd. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, zu feinen Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 190°.

0,1510 g gaben 12,4 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298):		Gefunden:
N	9,40	9,63 %

m-Nitrobenzalverbindung. Scheidet sich aus der warmen konzentrierten alkoholischen Lösung berechneter Mengen Hydrazid und m-Nitrobenzaldehyd beim Erkalten aus. Farblose, seideglänzende Nädelchen aus heißem verdünntem Alkohol, welche sich am Licht allmählich rötlich färben. Schmp. 174°.

0,1496 g gaben 16,8 ccm N bei 16° und 763 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N_3$ (313):		Gefunden:
N	13,42	13,32 %

p-Nitrobenzalverbindung. Wird analog der vorigen durch Kondensation des Hydrazids mit p-Nitrobenzaldehyd dargestellt und gleichfalls aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Gelbliche, dünne Nadeln vom Schmp. 206°.

0,1448 g gaben 16,6 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N_3$ (313):		Gefunden:
N	13,42	13,53 %

Acetonverbindung. Fällt aus der warmen Lösung von 2 g Hydrazid in 1,5 g Aceton beim Erkalten in farblosen Nädelchen aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden und bei 130° schmelzen.

0,1300 g gaben 14,2 ccm N bei 17° und 759 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$ (220):		Gefunden:
N	12,72	12,84 %

N-Phenylisatinverbindung. 2 g Hydrazid werden in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 2,5 g N-Phenylisatin versetzt. Aus der tiefrot gefärbten Mischung scheiden sich nach einiger Zeit glänzende, goldgelbe Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 185° schmelzen.

0,1352 g gaben 12,6 ccm N bei 16° und 761 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{19}O_3N_3$ (385):		Gefunden:
N	10,91	11,02 %

Acetylverbindung. Scheidet sich aus einer warmen Lösung des Hydrazids in absolutem Alkohol nach dem Wiedererkalten auf Zusatz von 1,5 g Essigsäureanhydrid in kurzer Zeit aus. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäure werden farblose, glänzende Blättchen erhalten vom Schmp. 172°.

0,2888 g gaben 31,8 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222):		Gefunden:
N	12,61	12,80 %

p-Äthoxy-benz-azid, $C_2H_5O.C_6H_4.CO.N_3$

10 g Hydrazid werden in warmem Wasser gelöst, nach dem Erkalten mit einer Lösung von 5 g Natriumnitrit in Wasser versetzt und mit Eis gekühlt. Auf Zusatz von Eisessig scheidet sich das Azid als dichte, weiße Wolke ab. Es wird 3—4 mal im Scheidetrichter mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und die vereinigten Auszüge 24 Stunden über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. p-Äthoxybenzazid krystallisiert aus Äther in anisotropen, wahrscheinlich monoklinen, gut ausgebildeten Tafeln und aus kaltem Alkohol in langen, strahlenförmigen Nadeln. In beiden Mitteln ist es sehr leicht löslich. Es besitzt den scharfen stechenden Geruch des Benzoylchlorids und verpufft auf dem Spatel in der Flamme lebhaft. Schmp. 31°.

p-Äthoxy-benz-amid, $C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH_2$

Die ätherische Azidlösung aus 2 g Hydrazid wird in der Kälte mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak kräftig geschüttelt. Nach einigen Stunden fällt p-Äthoxybenzamid in farblosen, derben Prismen aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 202°, wie auch Gattermann[1]) für die aus Carbaminsäurechlorid und Phenetol dargestellte Verbindung fand.

0,1162 g gaben 8,8 ccm N bei 26° und 757 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$ (165):		Gefunden:
N	8,48	8,61 %

p-Äthoxy-benz-anilid, $C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$

Die trockene ätherische Lösung des Azids aus 2 g Hydrazid wird mit 1,2 g Anilin 3—4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Aus der tiefgelben Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle von p-Äthoxybenzanilid aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 172° schmelzen. Leuckart[2]) fand für die auf anderem Wege dargestellte Verbindung einen Schmelzpunkt von 170°.

0,1138 g gaben 6,0 ccm N bei 26° und 757 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$ (241):		Gefunden:
N	5,81	5,99 %

p-Äthoxy-phenyl-isocyanat, $C_2H_5O.C_6H_4.N:CO$

Die zur Vermeidung einer Bildung von Harnstoff sorgfältigst getrocknete Lösung des Azids in Tetrachlorkohlenstoff wird auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat allmählich zum Sieden erhitzt. Die Stickstoffentwicklung ist nach 5—6 Stunden beendet, wobei die Farbe der Lösung immer tiefer rotbraun wird. Gegen Ende der Reaktion destilliert man zweckmäßig das Lösungsmittel ab, um die Abspaltung der letzten Reste Stickstoff zu beschleunigen. Aus der aus 10 g Hydrazid bereiteten Azidlösung wurden 1300 ccm Stickstoff erhalten. Das nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs verbleibende rotbraune Öl wurde unter 11 mm

[1]) Ann. Chem. **244**, 63 (1888).
[2]) Dies. Journ. [2] **41**, 313 (1890).

Druck fraktioniert. Nach wenig Vorlauf, der die letzten Spuren des Lösungsmittels enthielt, ging das Isocyanat konstant bei 110° als gelbe, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch über. Erhalten wurden 7 g entsprechend 81% der Theorie.

0,1228 g gaben 9,2 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_2N$ (163):		Gefunden:
N	8,59	8,74 %

p-Äthoxyphenylisocyanat zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an und scheidet weiße Krystalle von Di-p-äthoxy-diphenylharnstoff aus. Trotz größter Vorsicht beim Aufbewahren ließ sich hierbei die Bildung geringer Mengen Harnstoff nicht vermeiden.

Symm. Di-p-äthoxy-diphenyl-harnstoff,

$C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$

2 g Isocyanat werden mit einigen ccm Wasser versetzt und gelinde erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Brei, der nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol umkrystallisiert wird. Farblose, filzige Nädelchen, die bei 226° schmelzen. Ausbeute 3 g oder 83% der Theorie.

0,1432 g gaben 11,6 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{20}O_3N_2$ (300):		Gefunden:
N	9,33	9,47 %

p-Äthoxy-phenyl-carbaminsäure-äthylester,

$C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.OC_2H_5$

Versetzt man 2 g p-Äthoxyphenylisocyanat mit wenig absolutem Alkohol, so erstarrt die Lösung unter lebhafter Erwärmung schon nach wenigen Minuten zu einem festen Krystallbrei. Man saugt ihn ab und krystallisiert aus Alkohol um. Glänzende Blättchen vom Schmp. 94°. Ausbeute nahezu quantitativ.

0,1380 g gaben 0,3182 g CO_2 und 0,0898 g H_2O.
0,1488 g „ 6,8 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N$ (209):		Gefunden:
C	63,16	62,88 %
H	7,18	7,26 „
N	6,69	6,61 „

Die Verbindung wurde aus p-Phenetidin und Chlorameisenester bereits von Köhler[1]) dargestellt.

Symm. Phenyl-p-äthoxy-phenyl-harnstoff, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$

2 g p-Äthoxyphenylisocyanat werden mit überschüssigem, frisch destilliertem Anilin versetzt, wobei Phenyl-p-äthoxyphenylharnstoff sofort in weißen Flocken ausfällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet die Substanz kleine, pilzartig anwachsende Nadeln vom Schmp. 186°. Dimroth, Eble und Gruhl[2]) fanden für den auf anderem Wege dargestellten Phenylphenetylharnstoff den Schmp. 187°.

0,1520 g gaben 15,4 ccm N bei 28° und 754 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (256):		Gefunden:
N	10,94	11,10 %

p-Aminophenol aus p-Äthoxyphenylcarbaminsäure-äthylester

5 g reines Urethan werden mit konzentrierter Salzsäure 6 Stunden lang in der Bombe auf 120° erhitzt. Die Röhre zeigt beim Öffnen starken Druck (Kohlendioxyd). Die gelblich gefärbte, mit Krystallen durchsetzte Masse wird nochmals mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und die ausgeschiedenen Krystalle über Glaswolle abgesaugt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft. Der stark dunkel gefärbte krystalline Rückstand wird durch wiederholtes Umlösen unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Beim Einengen der wäßrigen Lösung scheidet sich salzsaures p-Aminophenol in Täfelchen vom Schmp. 230° (unter Zersetzung) ab.

I. 0,1352 g „ 11,2 ccm N bei 16° und 761 mm.
0,2286 g gaben 0,2312 g AgCl.
II. 0,1908 g „ 0,1914 g AgCl.

	Berechnet für C_6H_8ONCl (145,5):	Gefunden: I.	II.
N	9,63	9,79	— %
Cl	24,36	25,00	24,81 „

[1]) Dies. Journ. [2] **29**, 257 (1884).
[2]) Ber. **40**, 2400 (1907).

Die Lösung des erhaltenen Salzes in Wasser färbte sich mit überschüssigem Alkali tief violett. Mit Äther ließ sich keine Base ausziehen. Dieses Verhalten entspricht genau dem des p-Aminophenols, während entstandenes p-Phenetidin durch Alkali als Öl hätte abgeschieden werden müssen.

p-Äthoxy-benzal-p-äthoxy-benz-hydrazid,
$C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OC_2H_5$

5 g p-Äthoxybenzhydrazid wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit 15 ccm Natronlauge (0,24 g NaOH) versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich bereits nach wenigen Minuten schwach gelb. Geringe Gasentwicklung konnte wahrgenommen werden. Nach 14 tägigem Stehen unter Luftabschluß schieden sich am Rand des Gefäßes weiße Krystalle ab, während sich die Lösung rötlich gefärbt hatte. Nach weiteren 14 Tagen hatte sich ein gelblichweißer, voluminöser Niederschlag abgesetzt; dieser wurde abgesaugt und mit kaltem Wasser gut gewaschen. Das Waschwasser wurde mit der Mutterlauge nicht vereinigt. Das Filtrat wurde weiter unter Luftabschluß aufbewahrt, wobei sich im Laufe von 3 Tagen nochmals fast die gleiche Menge Substanz ausschied. Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser wurden die erhaltenen Produkte aus Alkohol umkrystallisiert. p-Äthoxybenzal-p-äthoxybenzhydrazid schmilzt bei 207°.

0,2248 g gaben 17,8 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3N_2$ (312):		Gefunden:
N	8,97	9,23 %

Hydrolyse. Eine Probe der so erhaltenen Substanz wurde mit verdünnter Schwefelsäure destilliert. Im Kondenswasser schieden sich Öltropfen von p-Äthoxybenzaldehyd ab. Sie wurden mit ziemlich viel Wasser in Lösung gebracht, mit etwas m-Nitrobenzhydrazid in heißem Alkohol versetzt und durchgeschüttelt. Das Kondensationsprodukt schied sich alsbald farblos ab. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren wurden Nadeln vom Schmp. 173° erhalten. Aus dem Rückstand der Destillation fielen beim Erkalten Krystalle von Hydrazinsulfat und Blättchen von p-Äthoxybenzoesäure aus.

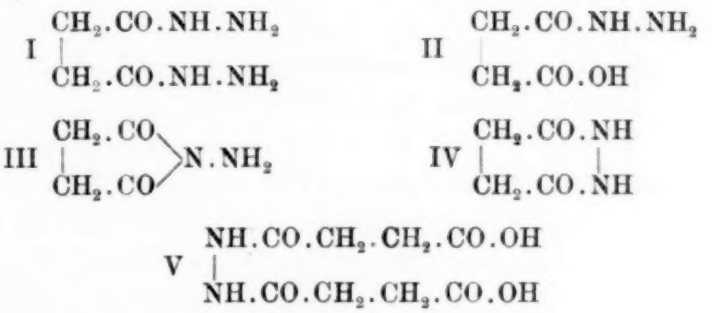
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Hydrazide und Azide der Phenyl- und Äthylbernsteinsäure

Von **Theodor Curtius**†

(Eingegangen am 1. Oktober 1929)

Nach früheren Untersuchungen[1]) liefert die Bernsteinsäure vier verschiedene Hydrazide, nämlich ein neutrales Hydrazid, das primäre Dihydrazid (I), ein saures Hydrazid, die allerdings nur in Form ihrer Salze und anderer Derivate erhaltene Succinhydrazidsäure (II) und zwei cyclische Hydrazide, das primäre N-Aminosuccinimid (III) und das sekundäre Dihydrazid (IV). Dazu kommt weiter noch die Hydrazidibernsteinsäure (V).



Es schien interessant, zu ermitteln, ob auch alkylierte Bernsteinsäuren analoge Verbindungen liefern können. Ich veranlaßte darum zunächst Herrn G. v. Brüning, die Phenylbernsteinsäure nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Im Gegensatz zur Bernsteinsäure selbst entstand hier bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylbernsteinsäureester kein dem N-Aminosuccinimid (III) entsprechendes cyclisches Hydrazid, sondern ausschließlich das normale primäre Phenylsuccindihydrazid (VI). Mit salpetriger Säure gab das Dihydrazid

[1]) Curtius, Dies. Journ. [2] **92**, 74 (1915).

das ölige, leicht zersetzliche Phenylsuccindiazid (VII), das nach der Curtiusschen Reaktion schließlich in das von Feist und Arnstein[1]) auf anderem Wege, nämlich durch Reduktion von Phenylglyoxim, dargestellte Phenyläthylendiamin (VIII) übergeführt wurde.

VI $C_6H_5.CH.CO.NH.NH_2$ / $CH_2.CO.NH.NH_2$

VII $C_6H_5.CH.CO.N_3$ / $CH_2.CO.N_3$

VIII $C_6H_5.CH.NH_2$ / $CH_2.NH_2$

Herr v. Brüning hat weiter auch die Einwirkung von Phenylsuccindiazid (VII) auf Glycindiäthylester näher untersucht.

Daß Säureazide gleich den Säurechloriden mit Aminosäuren in alkalischer Lösung unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff zu Acylaminosäuren zusammentreten, hatten zuerst Hallaway und ich[2]) 1899 gefunden. Noch leichter als die Aminosäuren selbst gehen deren Ester in indifferenten Lösungsmitteln die gleiche Reaktion ein, wie Hans Curtius und ich[3]) 1902 gezeigt haben. Auch Herr v. Brüning erhielt nunmehr so unschwer durch Vereinigung von 1 Mol Phenylsuccindiazid (VII) und 2 Mol Glycinäthylester in ätherischer Lösung unter Austritt von 2 Mol Stickstoffwasserstoff den erwarteten Phenylsuccinyldiglycindiäthylester (IX). Dieser gab mit Hydrazinhydrat das zugehörige Dihydrazid (X) und letzteres endlich mit salpetriger Säure ein festes, stark explosives Diazid (XI), das beim Erwärmen mit Wasser bzw. Alkohol in normaler Weise unter Harnstoff- bzw. Urethanbildung reagierte.

IX $C_6H_5.CH.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5$ / $CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5$

$C_6H_5.CH.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$ / $CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$

X

$C_6H_5.CH.CO.NH.CH_2.CO.N_3$ / $CH_2.CO.NH.CH_2.CO.N_3$

XI

[1]) Ber. **28**, 425 (1895).
[2]) Dies. Journ. [2] **70**, 59 (1904).
[3]) Ber. **37**, 1299, Anmerkung 2 (1904).

Herr R. Gund hatte sodann auf meine Veranlassung begonnen, die Äthylbernsteinsäure nach gleicher Richtung hin zu untersuchen. Auch hier entstand bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Diäthylester nur das primäre Äthylsuccinyldihydrazid (XII). Wahrscheinlich geben somit gleich der Phenylbernsteinsäure auch alle alkylierten Bernsteinsäuren keine cyclischen primären Hydrazide, sondern nur die normalen Dihydrazide.

Das Äthylbernsteinsäuredihydrazid hat darauf Herr H. Derlon im hiesigen Institut weiter untersucht. Das Dihydrazid wurde zunächst mit salpetriger Säure in das ölige, leicht zersetzliche Äthylsuccinyldiazid (XIII) übergeführt und letzteres endlich nach der Curtiusschen Reaktion zu dem bisher noch wenig untersuchten n-Butylendiamin[1] (XIV) abgebaut.

XII $C_2H_5.CH(CO.NH.NH_2).CH_2.CO.NH.NH_2$

XIII $C_2H_5.CH(CO.N_3).CH_2.CO.N_3$

XIV $C_2H_5.CH(NH_2).CH_2.NH_2$

Nach den Beobachtungen von Curtius und Hechtenberg[2] liefert das Chlorid der Bernsteinsäure beim Kochen mit salzsaurem Glycinester in Benzol den cyclischen Succinylglycinester (XV), der mit Hydrazinhydrat unter Öffnung des Ringes in Hydrazidosuccinylglycinhydrazid (XVI) übergeht; letzteres gibt beim Abbau über das Azid (XVII) schließlich eine β-Aminosäure, das β-Alanin (XVIII).

XV $CH_2.CO>N.CH_2.CO.OC_2H_5$ (zu $CH_2.CO$)

XVI $CH_2(CO.NH.NH_2).CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$

XVII $CH_2(CO.N_3).CH_2.CO.NH.CH_2.CO.N_3$

XVIII $CH_2(NH_2).CH_2.CO.OH$

Für den Fall, daß die Chloride der Alkylbernsteinsäuren in gleichem Sinne mit salzsaurem Glycinester in Reaktion treten,

[1] Demjanow, Ber. **40**, 245 (1907).
[2] Dies. Journ. [2] **105**, 289 (1923).

war damit eine allgemeine Methode zur Darstellung von β-Aminosäuren gegeben.

Ich veranlaßte darum Herrn Derlon zu versuchen, aus Äthylbernsteinsäure auf diesem Wege Äthyl-β-alanin zu gewinnen. Leider ist die Ausbeute an Chlorid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure nur äußerst gering, indem unter Abspaltung der Äthylgruppe vorwiegend Bernsteinsäurechlorid gebildet wird. Ferner trat überraschenderweise auch bei mehrtägigem Kochen des Chlorids mit salzsaurem Glycinester in Benzol so gut wie keine Reaktion ein.

Herr Derlon ließ darauf das nach dem vorigen leicht zugängliche Diazid der Äthylbernsteinsäure auf freien Glycinester einwirken. Hierbei entstand ein schön krystallisierter Körper, der aber nicht den erwarteten Äthylsuccinyldiglycinester (XIX), $C_{14}H_{24}O_6N_2$, darstellte, sondern bei der Analyse auf den von Curtius und Hechtenberg[1]) näher untersuchten Succinyldiglycinester (XX), $C_{12}H_{20}O_6N_2$, stimmende Zahlen lieferte.

XIX $\begin{matrix} C_2H_5.CH.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5 \end{matrix}$

XX $\begin{matrix} CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5 \end{matrix}$

Nun ist aber eine Abspaltung der Äthylgruppe bei der so leicht schon in der Kälte verlaufenden Reaktion von vornherein äußerst unwahrscheinlich. Auch erwies sich die Substanz durch den Mischschmelzpunkt als sicher verschieden von dem Succinyldiglycinester (XX). Mit Hydrazinhydrat entstand ein gut krystallisierendes Hydrazid, das ungefähr die Zusammensetzung des Succinyldiglycinhydrazids zeigte, in seinen Eigenschaften aber gleichfalls mit diesem bereits beschriebenen Körper[2]) nicht übereinstimmte. Die Konstitution dieser Verbindungen konnte bisher noch nicht ermittelt werden.

---

[1]) Dies Journ. [2] **105**, 313 (1923).

[2]) Ebenda S. 314.

Beschreibung der Versuche

I. Hydrazid und Azid der Phenylbernsteinsäure

(Bearbeitet von **Gustav von Brüning**[1])

Phenyl-succinyl-dihydrazid,

$C_6H_5.CH.CO.NH.NH_2$

$CH_2.CO.NH.NH_2$

Der erforderliche Phenylbernsteinsäurediäthylester wurde nach zwei Verfahren gewonnen:

1. Aus β-Phenyl-β-cyanpropionsäureester nach Bredt und Kallen.[2]) Benzalmalonsäurediäthylester, der nach den Angaben von Claisen und Crismer[3]) dargestellt war, wurde durch Einwirkung von Cyankalium in Phenylcyanpropionsäureäthylester übergeführt, dieser mit Alkali zu Phenylbernsteinsäure verseift und letztere endlich mit alkoholischer Salzsäure verestert. 25 g Benzalmalonester gaben so zunächst 21 g Phenylcyanpropionsäureester, dieser bei der Verseifung 11,5 g Phenylbernsteinsäure und letztere schließlich bei der Veresterung 9 g Phenylbernsteinsäurediäthylester. Der Ester bildet eine dicke, farblose, schwach riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 186° bei 25 mm. Wren und Williams[4]) fanden unter 10 mm Druck einen Siedepunkt von 160°.

Phenylcyanpropionsäureester wurde ferner nach Bredt und Kallen[5]) auch unmittelbar in Phenylbernsteinsäureester übergeführt. Zu diesem Zwecke wurde der Ester mit der fünffachen Menge 20 prozent. alkoholischer Salzsäure versetzt und 2 Tage lang stehen gelassen. Dann wurde vom Salmiak abgegossen, die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit in Wasser eingetragen und der ölig ausfallende

---

[1]) Vgl. Gustav von Brüning, „Untersuchungen über die Hydrazide und Azide der Phenylbernsteinsäure und des Phenylsuccinyldiglycinesters". Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Ann. Chem. **293**, 348 (1896).

[3]) Ann. Chem. **218**, 131 (1883).

[4]) Journ. Chem. Soc. **109**, 572 (1916).

[5]) Ann. Chem. **293**, 348 (1896).

Phenylbernsteinsäureester mit Äther aufgenommen. Aus 20 g Phenylcyanpropionsäureester wurden so etwa 10 g Phenylbernsteinsäureester vom Sdp. 184° unter 20 mm Druck erhalten.

2. Aus α-Phenyl-α'-carboxäthyl-bernsteinsäureester nach Alexander.[1]) Dieser wurde durch Umsetzung von Phenylchloressigester mit Natriummalonester bereitet. 45 g Chloressigester gaben 58 g Phenylcarboxäthylbernsteinsäureester, diese 28 g Phenylbernsteinsäure und letztere endlich 22 g Phenylbernsteinsäureester. Dieses Verfahren liefert die besten Ausbeuten und wurde darum vorwiegend benutzt, wenn es auch in der Durchführung ziemlich langwierig ist. Im ganzen wurden über ein Pfund Phenylbernsteinsäurediäthylester dargestellt.

Zur Überführung in Phenylbernsteinsäuredihydrazid wurden 50 g Phenylbernsteinsäurediäthylester (1 Mol) mit 40 g Hydrazinhydrat (4 Mol) in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler zusammengegeben. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade erfolgte langsam Vermischung in dem Maße, als die Reaktion fortschreitet. Man kann den Eintritt der Lösung durch Zusatz von etwas Alkohol beschleunigen. Nach etwa einstündigem Erwärmen war die Reaktion beendet. Beim Erkalten erstarrte die homogene Flüssigkeit zu einem harten Krystallkuchen. Das Rohprodukt zeigte meist eine mehr oder weniger ausgeprägte rosa Färbung, die jedoch nach dem ersten Umkrystallisieren ganz verschwand. Der Krystallkuchen wurde zerstoßen, und die Mutterlauge mit dem überschüssigen Hydrazinhydrat abgesaugt. Dann ward mit etwas kaltem, absolutem Alkohol nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde unter erneutem Zusatz von Hydrazinhydrat nochmals etwa 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Bei dem nachfolgenden Einengen erhält man eine zweite Krystallisation. Die Gesamtausbeute betrug 42 g Hydrazid, entsprechend 95,5% der Theorie.

Das Rohprodukt wurde zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Phenylbernsteinsäuredihydrazid bildet farblose, schwach anisotrope, prismatische Krystalle vom Schmp. 174,5°. Es löst sich in heißem Wasser leicht, in warmem Alkohol

[1]) Ann. Chem. 258, 70 (1890).

ziemlich schwer; in Äther, Benzol oder Ligroin ist es so gut wie unlöslich.

0,2030 g gaben 0,4014 g CO_2 und 0,1108 g H_2O.
0,0879 g „ 18,1 ccm N bei 22° und 757 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_4$ (222):		Gefunden:
C	54,05	54,18 %
H	6,35	6,14 „
N	25,23	25,13 „

Dihydrochlorid. Das Hydrazid wird mit konzentrierter Salzsäure versetzt, bis gerade Lösung eintritt. Nach kurzem Stehen und etwaigem Reiben mit dem Glasstabe erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Das Salz wird abgesaugt, in heißem Alkohol gelöst und aus der alkoholischen Lösung durch Äther wieder gefällt. Undeutlich krystallines, etwas hygroskopisches Pulver vom Schmp. 150°. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol und fast unlöslich in Äther.

0,2138 g gaben 0,2068 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2N_4Cl_2$ (295):		Gefunden:
Cl	24,07	24,14 %

Dibenzalverbindung. Die wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd unter Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Die Benzalverbindung scheidet sich als mikrokrystallines Pulver aus, welches mit Alkohol gut gewaschen wird. Da die Substanz in allen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, wurde das Rohprodukt analysiert.

0,1569 g gaben 18,2 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_2N_4$ (398):		Gefunden:
N	13,25	13,34 %

Diacetonverbindung: Das Hydrazid wird in warmem, überschüssigem Aceton gelöst. Nach dem Erkalten fällt die Acetonverbindung als weißes Krystallpulver aus in zusammengeballten, winzigen, anisotropen Täfelchen vom Schmp. 194°. Sie wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0,1716 g gaben 0,4877 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.
0,3117 g „ 49,3 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_2N_4$ (302):		Gefunden:
C	63,57	63,80 %
H	7,28	7,36 „
N	18,55	18,28 „

Phenyl-succinyl-diazid,

$$C_6H_5.CH.CO.N_3$$
$$|$$
$$CH_2.CO.N_3$$

20 g Phenylsuccindihydrazid werden in 50 ccm Eiswasser suspendiert und durch Zusatz von 12 g konz. Salzsäure in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Äther überschichtet und unter starker Kühlung allmählich mit einer konz. wäßrigen Lösung von 12,4 g Natriumnitrit versetzt. Das sich als feinverteilte, ölige Wolke ausscheidende Azid wird vom Äther aufgenommen und die wäßrige Lösung noch 2—3 mal mit Äther durchgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden vereinigt, mit wenig Eiswasser gewaschen und in der Kälte mit entwässertem Glaubersalz nicht zu lange getrocknet. Die ätherische Lösung entwickelt schon bei Zimmertemperatur Stickstoff; Stickstoffwasserstoff kann dagegen nicht nachgewiesen werden. Beim Abblasen des Äthers hinterbleibt das Azid als kaum gefärbtes Öl, das in der Flamme lebhaft verpufft. Beim Stehen an der Luft zersetzt es sich unter Stickstoffabspaltung und Hinterlassung eines festen Rückstandes.

Phenylsuccinyldiazid und Anilin. Die kurz getrocknete ätherische Lösung des Azids (aus 20 g Hydrazid) wird bei gewöhnlicher Temperatur mit 16 g Anilin versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Anilids in farblosen Nadeln, während sich zugleich Geruch nach Stickstoffwasserstoff bemerkbar macht. Nach mehreren Stunden wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Erhalten wurden 14,2 g Rohprodukt. Da die ätherische Azidlösung nach kurzem Stehen immer schon etwas Isocyanat enthält, war zu erwarten, daß das erhaltene Phenylbernsteinsäuredianilid mit etwas Phenyläthylendiphenyldiharnstoff (siehe S. 71) verunreinigt war. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol und zweimaligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig stieg der ursprüngliche Schmelzpunkt von 204° auf 220°. Anschütz[1]),

[1]) Ann. Chem. **354**, 139 (1907).

der das Anilid schon früher aus dem Chlorid und Anilin dargestellt hat, fand einen Schmelzpunkt von 222°. Die Substanz bildete feine, prismatische, anisotrope Nadeln und war nach der Analyse noch nicht völlig rein.

I. 0,2010 g gaben 0,5619 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.
0,1410 g „ 10,7 ccm N bei 17° und 752 mm.
II. 0,2130 g „ 0,5968 g CO_2 und 0,1052 g H_2O.
0,1900 g „ 13,9 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344):	Gefunden: I.	II.
C	76,74	76,25	76,40 %
H	5,81	5,43	5,51 „
N	8,14	8,83	8,50 „

Phenyl-äthylen-diisocyanat,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.N{:}CO \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2.N{:}CO \end{array}$$

Die gut getrocknete ätherische Lösung des Azids (aus 10 g Hydrazid) wird mit 50 ccm trockenem Benzol versetzt. Nach dem langsamen Abdestillieren des Äthers wird die Benzollösung so lange am Verdrängungsapparat gekocht, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum hinterbleibt das Isocyanat als zähes, rötlichbraunes Öl von scharfem Geruch, das in der Kälte nicht erstarrte und auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierte.

Phenyl-äthylen-diphenyl-diharnstoff,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.NH.CO.NH.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Aus 10 g Hydrazid gewonnenes Isocyanat wird mit der entsprechenden Menge Anilin versetzt. Unter beträchtlicher Erwärmung vereinigen sich die beiden Öle zu einer krystallinischen Masse. Sie wird abgepreßt, mit Äther gewaschen und aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Phenyläthylendiphenyldiharnstoff bildet anisotrope, kleine Täfelchen, die bei 208° schmelzen und sich beim Aufbewahren leicht etwas gelb färben. Der Körper ist in Wasser sehr schwer, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leichter löslich, in Äther unlöslich.

I. 0,1386 g gaben 0,3643 g CO_2 und 0,0741 g H_2O.
0,0950 g „ 12,4 ccm N bei 24° und 753 mm.
II. 0,1150 g „ 0,3722 g CO_2 und 0,0584 g H_2O.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374):	Gefunden: I.	II.
C	70,57	70,37	70,12 %
H	5,92	5,85	5,67 „
N	14,96	14,85	— „

Phenyl-äthylen-dicarbaminsäure-diäthylester,

$$C_6H_5.CH(CH_2.NH.CO.OC_2H_5).NH.CO.OC_2H_5$$

Aus 10 g Phenylsuccindihydrazid dargestelltes Azid wurden in ätherischer Lösung mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt, der Äther langsam abdestilliert und die alkoholische Lösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung weiter erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck hinterbleibt das Urethan als braunes, klares, zähflüssiges Öl. Versetzt man das rohe Isocyanat mit absolutem Alkohol und erwärmt, so erhält man das gleiche Urethan unmittelbar.

Phenyläthylendiurethan konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Ebensowenig destillierte es auch bei stark vermindertem Druck unzersetzt. Von einer Analyse des Rohproduktes wurde abgesehen.

Phenyl-äthylen-harnstoff,

$$C_6H_5.CH(CH_2.NH)\rangle CO$$

Das ölige Isocyanat wird in einem Kölbchen mit Wasser erwärmt. Es tritt ziemlich lebhafte, anhaltende Entwicklung von Kohlendioxyd ein. Die wäßrige Lösung wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf freier Flamme erhitzt und mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich der Harnstoff in schönen Nadeln oder kleinen Täfelchen vom Schmp. 68° aus.

Man kann Phenyläthylenharnstoff auch in der Weise gewinnen, daß man die feuchte ätherische Lösung des Azids einige Zeit stehen läßt. Nach 2—3 Tagen scheidet sich daraus

eine zähe Masse ab, die mit Alkohol fast völlig in Lösung geht. Auf Zusatz von Wasser fällt der gebildete Harnstoff aus.

Aus je 10 g Hydrazid wurden über das Isocyanat 2,5 g und über das Azid 3,6 g reiner Harnstoff gewonnen.

0,1626 g gaben 0,3957 g CO_2 und 0,0877 g H_2O.
0,0997 g „ 14,8 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$ (162):		Gefunden:
C	66,67	66,36 %
H	6,17	6,03 „
N	17,29	17,16 „

Hydrolyse des Phenyläthylendiurethans

Urethan (aus 10 g Hydrazid) wurde mit der sechsfachen Menge konz. Salzsäure in der Bombe während 4 Stunden auf 110° erhitzt. Beim Öffnen entwich Kohlendioxyd mit starkem Druck. Der Bombeninhalt bildete eine gelblich-weiße Krystallmasse, die von einem dunklen, zähen Öl durchsetzt war. Die Krystalle wurden abgepreßt, in wenig heißem Wasser gelöst, von etwas zurückgebliebenem Öl abfiltriert und die Lösung unter Zusatz von Tierkohle gekocht. Beim Einengen des Filtrats fiel das Dihydrochlorid des Phenyläthylendiamins als noch immer leicht gefärbte Krystallmasse aus. Das Salz wurde aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 2,2 g. Schmp. 274°.

Zur Überführung in das freie Phenyläthylendiamin wurde das rohe Dihydrochlorid mit starker Kalilauge versetzt und die als Öl abgeschiedene Base mit Äther ausgezogen. Die über Kali getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Äthers Phenyläthylendiamin, das unter gewöhnlichem Druck bei 240° überging. Feist und Arnstein[1]), die die Base durch Reduktion von Phenylglyoxim mit Natrium und Alkohol darstellten, fanden den Siedepunkt bei 243—246°.

Die destillierte Base wurde in Äther gelöst und trocknes Chlorwasserstoffgas eingeleitet; dabei fiel das reine Dihydrochlorid in farblosen, anisotropen Täfelchen aus, die sich beim Aufbewahren gelb färbten und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

[1]) Ber. 28, 425 (1895).

0,1600 g gaben 0,2195 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{14}N_2Cl_2$ (209):		Gefunden:
Cl	33,90	33,94 %

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Base schied sich das bereits beschriebene Carbaminat[1]) aus, das, wie angegeben, bei 154° unter Zersetzung schmolz.

Phenyl-succinyl-diglycin-diäthylester,

$$C_6H_5.CH(CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5).CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5$$

19,5 g frisch bereiteter Glycinäthylester[2]) wurden in die trockne ätherische Lösung des Azids (aus 20 g Phenylbernsteinsäuredihydrazid) eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmte sich unter Entwicklung von Stickstoffwasserstoff bis zum Sieden des Äthers. Zugleich begannen sich weiße Flocken in reichlicher Menge abzuscheiden. Nach einigem Stehen war die ganze Lösung zu blendend weißen, prismatischen Krystallen von Phenylsuccinyldiglycinester vom Schmp. 131° erstarrt. Er wurde abgesaugt und wiederholt mit Äther nachgewaschen, um kleine Verunreinigungen zu entfernen. Erhalten wurden 29 g oder 95 % der Theorie. Der Ester wurde aus 20prozent. Alkohol umkrystallisiert.

0,1955 g gaben 0,4259 g CO_2 und 0,1193 g H_2O.
0,1071 g „ 7,0 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_6N_2$ (364):		Gefunden:
C	59,35	59,30 %
H	6,59	6,82 „
N	7,69	7,77 „

Phenyl-succinyl-diglycin-dihydrazid,

$$C_6H_5.CH(CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2).CH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$$

10,9 g Phenylsuccinyldiglycinäthylester wurden mit 3,4 g Hydrazinhydrat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei unter Braunfärbung Lösung eintrat. Nach 8—10tägigem

[1]) Ber. 28, 426 (1895).
[2]) E. Fischer, Ber. 34, 436 (1901).

Stehen über Schwefelsäure erstarrte das zähe Öl langsam zu Krystallbüscheln. Das überschüssige Öl wurde abgepreßt, die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dünne, farblose, anisotrope Prismen vom Schmp. 228°. In warmem Wasser ist das Hydrazid löslich, dagegen nicht in Äther.

0,2585 g gaben 0,4712 g CO_2 und 0,1499 g H_2O.
0,2168 g „ 47,2 ccm N bei 23° und 753 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{20}O_4N_6$ (336):		Gefunden:
C	50,00	49,81 %
H	6,01	6,50 „
N	25,00	24,86 „

Dibenzalverbindung. Die wäßrige Lösung von 0,3 g Hydrazid wurde nach Zugabe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit 0,2 g Benzaldehyd versetzt und anhaltend durchgeschüttelt. Die Benzalverbindung schied sich als weißer, amorpher, flockiger Körper ab, der abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden kugelige Aggregate erhalten von mikrokrystallinen, anisotropen Nädelchen, die bei 204—206° schmolzen. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

0,1822 g gaben 25,6 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{28}O_4N_6$ (512):		Gefunden:
N	16,41	16,30 %

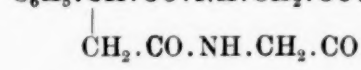
Phenyl-succinyl-diglycin-diazid,

$$C_6H_5.CH(CO.NH.CH_2.CO.N_3)(CH_2.CO.NH.CH_2.CO.N_3)$$

3 g Phenylsuccinyldiglycinhydrazid wurden in wenig Wasser unter Zusatz von 0,66 g Salzsäure gelöst, mit Äther überschüttet und unter Kühlung eine Lösung von 1,26 g Natriumnitrit hinzugefügt. Das anfangs in feinster Verteilung sich ölig ausscheidende Azid ging beim Umschütteln leicht in den Äther über. Gasentwicklung trat nicht auf. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich das Azid allmählich in schönen, glänzenden Blättern aus. Erhalten 2,4 g. Die Krystalle wurden abgesaugt und zeigten sich nach dem

Umkrystallisieren aus Chloroform als sehr beständig. In der Flamme explodieren sie recht kräftig.

Phenyl-succinyl-diglycin-dianilid,

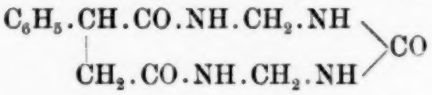


1 g obigen Azids wurde in ätherischer Lösung mit 0,7 g Anilin versetzt. Nach gelindem Erwärmen und einigem Stehen schied sich das Anilid in schön ausgebildeten, haarförmigen, anisotropen Nadeln ab. Sie wurden aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 215°. Unlöslich in Äther, Benzol und Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig.

0,2167 g gaben 0,5425 g CO_2 und 0,1162 g H_2O.
0,1006 g „ 10,8 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{26}O_4N_4$ (458):		Gefunden:
C	68,13	68,28 %
H	5,67	6,00 „
N	12,23	12,30 „

Harnstoff aus Phenyl-succinyl-diglycin-diazid:



0,5 g Azid wurden in einem Kölbchen mit wenig Wasser versetzt. Bei gelindem Erwärmen auf 35—45° verwandelten sich die Krystalle langsam in ein bräunliches Öl, um das die Entwicklung dicker Gasblasen von Kohlendioxyd und Stickstoff zu beobachten war. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen, so daß ein Verpuffen des Azids nicht mehr zu befürchten war, wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das ganze Öl verwandelte sich dabei an der Oberfläche der Flüssigkeit in gelblich gefärbte Krystalle. Diese wurden abfiltriert und aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Harnstoff bildet ein mikrokrostallines Pulver, das bei 195° schmilzt. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

0,0920 g gaben 15,8 ccm N bei 15° und 761 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_3N_4$ (276):		Gefunden:
N	20,29	20,42 %

Urethan aus Phenyl-succinyl-diglycin-diazid:

$$C_6H_5.CH.CO.NH.CH_2.NH.CO.OC_2H_5$$
$$|$$
$$CH_2.CO.NH.CH_2.NH.CO.OC_2H_5$$

Die ätherische Lösung von 0,5 g Azid wurde mit 10 ccm absolutem Alkohol versetzt und unter Rückfluß auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Darauf wurde der Äther langsam abdestilliert und die alkoholische Lösung erkalten lassen. Nach längerem Stehen schied sich das gebildete Urethan in farblosen, gelatinösen Flocken ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wurde ein weißer, amorpher Körper erhalten, der in heißem Wasser löslich war und sich beim Erkalten wieder gelatinös als mikrokrystallines Pulver abschied, das bei 184° unter Zersetzung schmolz. Erhalten: 0,2 g.

0,1120 g gaben 0,2244 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{26}O_6N_4$ (394):		Gefunden:
C	54,83	54,63 %
H	6,60	6,73 „

II. Hydrazid und Azid der Äthylbernsteinsäure

(Bearbeitet von **Hans Derlon**[1])

Äthyl-succinyl-dihydrazid[2])

$$C_2H_5.CH.CO.NH.NH_2$$
$$|$$
$$CH_2.CO.NH.NH_2$$

Der erforderliche Äthylbernsteinsäurediäthylester wurde folgendermaßen dargestellt:

[1]) Vgl. Hans Derlon, „Untersuchungen über die Reaktionen des Hydrazids und Azids der Äthylbernsteinsäure sowie des Glycinesters mit dem Äthylbernsteinsäureazid". Inaug.-Dissertation Heidelberg 1923. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Das Hydrazid, dessen salzsaures Salz und Pikrat, sowie die Benzalverbindung hat zuerst Herr R. Gund im hiesigen Institut dargestellt; vgl. Rudolf Gund, „Überführung der n-Butan-α, β, β-tricarbonsäure in das Triazid. Synthese des Aminomethyläthylketons". Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

Aus Natriumäthylmalonsäureester und Chloressigester wurde nach den Angaben von Bischoff und v. Kuhlberg[1]) Butan-α, β, β-tricarbonsäureester bereitet, aber statt mit verdünnter Schwefelsäure durch längeres Kochen mit einer Mischung von Salzsäure und Eisessig zu Äthylbernsteinsäure verseift.

30 g Butan-α, β, β-tricarbonsäuretriäthylester werden mit der gleichen Menge eines Gemisches von 19 prozent. Salzsäure und Eisessig (1 : 1) 20—30 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis sich eine Probe klar in Wasser löst. Wendet man verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) zur Verseifung an, so wird die Ausbeute durch teilweise Verkohlung der Substanz wesentlich schlechter. Auch krystallisiert die so erhaltene Äthylbernsteinsäure nur schwierig aus, während sie aus der salzsauren Lösung beim Einengen sich in schönen Krystallen abscheidet. Die abgesaugte Krystallmasse wird aus wenig Wasser umkrystallisiert. Schmp. 98°. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 60 % der Theorie und war um so besser, je schneller die Verseifung verlief. Es entsteht nämlich leicht unter Abspaltung der Äthylgruppe auch etwas Bernsteinsäure, welche beim Umkrystallisieren aus Wasser in der Mutterlauge bleibt. In einem Falle, bei welchem eine größere Menge Ester auf einmal sehr lange verkocht wurde, ward statt Äthylbernsteinsäure fast nur Bernsteinsäure erhalten. Die Mutterlaugen wurden jedesmal schließlich zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Gemisch beider Säuren esterifiziert. Äthylbernsteinsäureester läßt sich dann von Bernsteinsäureester durch fraktionierte Destillation trennen.

Zur Darstellung des Äthylbernsteinsäurediäthylesters wird die gereinigte Säure in absolutem Alkohol gelöst und dann trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Abkühlen wird die Mischung in Wasser gegossen, wobei sich der Ester als Öl abscheidet. Dieses wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Sdp. 143—145° unter 50 mm Druck. Huggenberg[2]) hat die gleiche Verbindung aus der Säure mittels Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure gewonnen.

---

[1]) Ber. **23**, 638 (1890).
[2]) Ann. Chem. **192**, 151 (1887).

Zur Überführung in Äthylbernsteinsäuredihydrazid werden 20 g Ester in 40 g 90 prozent. Alkohol gelöst und mit 11 g Hydrazinhydrat 5 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt zu einer weißen Krystallmasse. Diese wird auf der Nutsche abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen noch eine zweite Krystallisation. Das reine Hydrazid besteht aus anisotropen, kleinen, fadenförmigen Nadeln vom Schmp. 163°. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und Wasser, bedeutend schwerer in Äther, fast gar nicht in Chloroform. Ammoniakalische Silberlösung wird von dem Hydrazid augenblicklich reduziert. Ausbeute: etwa 69 % der Theorie.

I. 0,1518 g gaben 0,2318 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.
0,1278 g „ 36,3 ccm N bei 19° und 758 mm
II. 0,1445 g „ 39,9 ccm N bei 15° und 762 mm.
III. 0,1411 g „ 39,8 ccm N bei 27° und 754 mm.

	Berechnet für $C_6H_{14}O_2N_4$ (174):	Gefunden: I.	II.	III.
C	41,37	41,64	—	— %
H	8,05	8,15	—	— „
N	32,18	32,29	32,21	32,30 „

Dihydrochlorid. Fällt beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut alkoholische Lösung des Hydrazids krystallinisch aus und bildet, aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert, dicke, tafelförmige, anisotrope, sehr zerfließliche Prismen.

0,1829 g gaben 0,2129 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{16}O_2N_4Cl_2$ (247):	Gefunden:
Cl 28,7	28,9 %

Dipikrat. Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Hydrazid und Pikrinsäure in schönen, gelben Nadeln aus. Schmp. 190°.

0,1303 g gaben 26,3 ccm N bei 25° und 754 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_{16}N_{10}$ (632):	Gefunden:
N 22,15	22,22 %

Dibenzalverbindung. Die konz. wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge frisch destillierten Benzaldehyds geschüttelt. Der dicke, weiße Niederschlag wird

abgesaugt und mit stark verdünntem Alkohol gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 197°. Es ist schwer löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform.

0,1999 g gaben 0,5010 g CO_2 und 0,1144 g H_2O.
0,2296 g „ 32,4 ccm N bei 15° und 755 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_4$ (350):		Gefunden:
C	68,57	68,38 %
H	6,29	6,40 „
N	16,00	16,24 „

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird analog der Benzalverbindung durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd in wäßriger Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Verwachsene, winzige Täfelchen vom Schmp. 193° bis 194°.

0,1562 g gaben 20,4 ccm N bei 21° und 753,5 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382):		Gefunden:
N	14,66	14,98 %

Di-m-nitrobenzalverbindung. 1,74 g Hydrazid werden in wenig Alkohol gelöst und mit einer heißen alkoholischen Lösung von 3,04 g m-Nitrobenzaldehyd versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich der Körper schwach gelblich ab. Beim Umlösen aus Alkohol erhält man winzige, verwachsene Prismen vom Schmp. 216°. Diese sind unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Aceton, leichter in warmem absoluten Alkohol.

0,1026 g gaben 16,9 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_6N_6$ (440):		Gefunden:
N	19,1	19,2 %

Mit Aceton und Benzophenon liefert das Hydrazid keine Kondensationsprodukte.

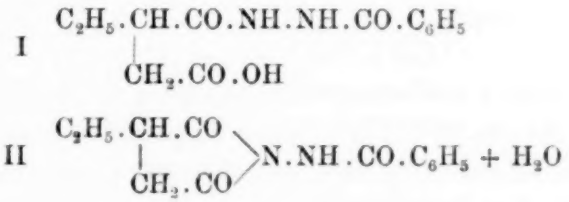
Dibenzoylverbindung. Man löst 1,74 g Hydrazid in wenig Wasser, gibt Natriumbicarbonat zu und darauf langsam die berechnete Menge Benzoylchlorid (2,81 g). Es muß immer etwas Bicarbonat im Überschuß vorhanden sein. Bei kräftigem Schütteln entsteht ein flockiger Niederschlag. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus heißem

Alkohol umkrystallisiert. Äthylbernsteinsäuredibenzoyldihydrazid ist löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser, Benzol und Äther und krystallisiert aus Alkohol in dünnen, anisotropen Täfelchen und Blättchen vom Schmp. 190°.

0,1261 g gaben 16,0 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382):		Gefunden:
N	14,66	14,83 %

Läßt man auf das Hydrazid unter anderen Bedingungen, nämlich in Gegenwart von Natronlauge, Benzoylchlorid einwirken, so entsteht unter Abspaltung des einen Hydrazinrestes eine Verbindung, die entweder als Benzoylderivat der Äthylsuccinhydrazidsäure (I) oder als Benzoyl-n-aminoäthylsuccinimid (II) zu betrachten ist:



Die Lösung von 3,48 g Hydrazid in 30 ccm 90prozent. Alkohol wird mit 10 g 10prozent. Natronlauge versetzt und mit 2,8 g Benzoylchlorid in der Kälte geschüttelt. Der dicke, weiße Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, anisotrope, fadenförmige Prismen vom Schmp. 235—237°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Wasser und fast unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform. Von Alkalien, ja schon von Sodalösung wird die Substanz leicht aufgenommen und mit Säuren daraus wieder abgeschieden. Die leichte Löslichkeit in Soda spricht sehr für Formel I.

I. 0,1090 g gaben 0,2367 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
0,2282 g „ 22,2 ccm N bei 16° und 739 mm.
II. 0,0950 g „ 0,2049 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,0431 g „ 4,1 ccm N bei 20° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_4N_2$ (264):	Gefunden: I.	II.
C	59,00	58,80	59,20 %
H	6,06	6,17	5,97 „
N	10,60	11,17	10,87 „

Äthyl-succinyl-diazid,

$$C_2H_5 . CH . CO . N_3$$
$$\quad\quad\quad

Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat gekocht. Dann wird der Äther langsam abdestilliert. Nunmehr setzt lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Nach 5—6-stündigem Kochen ist nahezu die berechnete Menge Stickstoff aufgefangen. Beim Einengen der Lösung erhält man eine weiße Krystallmasse, die abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird. Das Urethan bildet kleine, anisotrope Prismen und Täfelchen, die bei 85° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und unlöslich in Wasser. Ausbeute: 2 g.

I. 0,1858 g gaben 21,2 ccm N bei 14° und 755 mm.
II. 0,1540 g „ 18,3 ccm N bei 19° „ 751 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4N_2$ (232):	Gefunden: I.	II.
N	12,06	13,25	13,38 %

Hydrolyse. Je 0,5 g Urethan wurden mit 1,5 g konz. Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen war starker Druck vorhanden. Die klare, bräunliche Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle entfärbt, zur Trockne eingedampft und der hygroskopische Rückstand mit alkoholischer Salzsäure aufgenommen. Dabei schieden sich glänzend weiße Krystalle von salzsaurem Butylendiamin ab, die an der Luft sehr leicht zerflossen.

Äthyl-äthylen-diisocyanat,

$$C_2H_5.CH.N{:}CO$$
$$CH_2.N{:}CO$$

Eine aus 1,74 g Hydrazid bereitete, gut getrocknete ätherische Azidlösung wird mit 20 ccm Benzol versetzt und dann wie bei der Darstellung des Urethans verfahren. Nach dem Abdestillieren des Äthers beginnt alsbald eine stürmische Stickstoffentwicklung, die nach etwa 2 Stunden beendet ist. Beim Abdestillieren des Benzols hinterbleibt das Isocyanat als braunes, zähes Öl von sehr scharfem Geruch. Beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck zersetzt es sich schon bei niederer Temperatur. Da das Isocyanat somit nicht rein erhalten werden konnte, wurde ein kleiner Teil mit absolutem Alkohol versetzt. Die Substanz löste sich ohne Stickstoffent-

wicklung auf, und beim Einengen schied sich ein Urethan aus, welches auch durch den Mischschmelzpunkt 85° mit dem nach dem vorigen unmittelbar aus dem Azid erhaltenen sich als identisch erwies.

Hydrolyse. 2,5 g rohes Isocyanat wurden mit 7,5 g konz. Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 120° erhitzt. Die klare, bräunlich gefärbte Lösung gab beim Einengen auf dem Wasserbade reichlich Krystalle von salzsaurem Butylendiamin.

Phenylharnstoffe aus dem Isocyanat:

I $C_2H_5.CH.NH.CO$ / $CH_2.N:C(>O)—NH.C_6H_5$

II $C_2H_5.CH(NH.CO.NH.C_6H_5).CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5$

Rohes Isocyanat (aus 8,7 g Hydrazid) wird mit einem Überschuß frisch destillierten Anilins versetzt und nach einigem Stehen das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Das Produkt liegt als wasserunlösliches Öl teils auf dem Boden des Gefäßes, teils schwimmt es auf dem Kondenswasser. Man gibt jetzt so viel Alkohol zu, daß klare Lösung des Öles eintritt, kühlt dann stark in einer Kältemischung und läßt langsam Wasser zutropfen, bis die Trübung beim Umschütteln gerade nicht mehr verschwindet. Nach einigem Stehen scheiden sich gelbliche Flocken aus, die abgesaugt und getrocknet einen unscharfen Schmelzpunkt von etwa 150° zeigen. Dieses Produkt ist ein Gemisch der beiden Phenylharnstoffe I und II. Seine Menge betrug 4,8 g.

Man erhitzt mit Ligroin, wobei ein Teil ungelöst bleibt. Beim Abkühlen des Filtrates und Einengen fallen Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin lange, anisotrope, seidenglänzende Prismen bilden vom Schmp. 139°. In Wasser sind sie fast unlöslich, leichter löslich in Alkohol und Eisessig. Nach der Analyse entsteht diese Verbindung durch Anlagerung von einem Mol. Anilin an das Diisocyanat; ein solcher Körper, der noch eine freie Isocyanatgruppe enthält, wird aber kaum existenzfähig sein, sondern sich sofort in den cyclischen Phenylharnstoff I umlagern.

0,1178 g gaben 18,3 ccm N bei 18° und 759 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2N_3$ (233) (I):		Gefunden:
N	18,02	18,20 %

Der in Ligroin unlösliche Rückstand von I schmolz bei 198°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt bei 209° konstant. Dieser Phenylharnstoff II krystallisiert in winzigen, anisotropen Blättchen, die in Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Essigsäure löslich sind. Er entsteht nach der Analyse durch Anlagerung von zwei Mol. Anilin an das Diisocyanat.

I. 0,1156 g gaben 16,8 ccm N bei 13° und 756 mm.
II. 0,1240 g „ 18,3 ccm N bei 24° „ 756 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_2N_4$ (326) (II):	Gefunden: I.	II.
N	17,17	17,21	16,82 %

Hydrolyse des Gemisches der Phenylharnstoffe I und II. 3 g des Gemisches wurden in der Bombe mit der dreifachen Menge konz. Salzsäure 5 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen entwich Kohlendioxyd unter starkem Druck. Der flüssige Rohrinhalt war braun gefärbt und etwas getrübt. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand (0,8 g) mit viel warmem Äther ausgezogen. Der unlösliche Anteil ergab, aus Alkohol umkrystallisiert, Anilinhydrochlorid vom Schmp. 197°. Die ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen salzsaures Butylendiamin als zähe Masse, die mit alkoholischer Salzsäure wie beschrieben gereinigt wurde.

n-Butylen-α,β-diamin,

$$\begin{array}{l} C_2H_5.CH.NH_2 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH_2.NH_2 \end{array}$$

Diese Base wurde schon von Demjanow[1]) auf anderem Wege dargestellt und kurz beschrieben.

Das bei den verschiedenen Hydrolysen aus dem Urethan, aus dem Isocyanat und aus den Phenylharnstoffen (I und II) mit Salzsäure erhaltene Dihydrochlorid ist wegen seiner hygroskopischen Neigung nur schwer zum Krystallisieren zu bringen. Aus heißem, absolutem salzsäurehaltigem Alkohol wurden nach dem Abkühlen kurze, dicke, prismatische, aniso-

[1]) Ber. 40, 245 (1907).

trope Krystalle erhalten, die bei 178—180° schmelzen. Auch nach Demjanow[1]) krystallisiert das Salz schwierig.

0,1124 g gaben 0,2011 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{12}N_2$, 2HCl (161):		Gefunden:
Cl	44,10	44,23 %

Das Dipikrat erhielt Demjanow als gelben Niederschlag. Das von mir aus der freien Base in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure gefällte Salz krystallisierte aus heißem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmp. 235—240° (unter Zersetzung).

Beim Versetzen einer warmen wäßrigen Lösung der freien Base mit einer konz. Lösung von Cadmiumjodid schied sich beim Abkühlen die Cadmiumjodidverbindung aus. Sie bildet schwere, metallisch glänzende Blättchen, die durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser rein erhalten werden. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

0,0506 g gaben 0,0525 g AgJ.

Berechnet für $C_4H_{12}N_2$, CdJ_2 (454):		Gefunden:
J	55,9	56,1 %

Zur Gewinnung von freiem Butylendiamin wurde das erhaltene Dihydrochlorid mit Äther überschichtet und ein Stück feuchtes Kali zugefügt. Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdestillieren des Äthers ein Öl von stark fischartigem Geruch, das zwischen 135° und 145° überging. Demjanow stellte das Chlorhydrat und Pikrat der Base aus einer Fraktion vom Sdp. 130—155° dar.

Äthyl-succinyl-dichlorid,

$$C_2H_5.CH.CO.Cl$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad CH_2.CO.Cl$$

75 g getrocknete Äthylbernsteinsäure wurden mit 175 g Phosphorpentachlorid in einem vollkommen trockenen Fraktionierkolben durch Umschütteln gemischt. Die zerflossene Masse wurde unter Abschluß von Feuchtigkeit bei Zimmer-

[1]) Ber. 40, 246 (1907).

temperatur $^1/_2$ Stunde sich selbst überlassen. Bei der Destillation unter 76 mm Druck ging zuerst bei etwa 40° das gebildete Phosphoroxychlorid über. Dann stieg das Thermometer rasch bis etwa 100°, wo das durch Abspaltung der Äthylgruppe entstandene Succinyldichlorid überzudestillieren begann. Die Hauptmenge wurde bis etwa 140° aufgefangen. Im Kolben hinterblieb nur eine zähe, braune Masse, die nicht weiter unzersetzt destillierbar war. Die Hauptfraktion von 100—140° lieferte bei erneuter Destillation drei Fraktionen, von denen die erste (I) von 108—115° bei 76 mm unreines Succinyldichlorid enthielt. Von 115—120° ging reines Äthylbernsteinsäuredichlorid (II) über. Die dritte Fraktion von 120° an war schon mit Zersetzungsprodukten verunreinigt. 75 g Äthylbernsteinsäure gaben nur 5,6 g reines Äthylsuccinyldichlorid. Es bildet eine schwere, stechend riechende, farblose Flüssigkeit. In kaltem Wasser sinkt es unter, mit warmem reagiert es unter Rückbildung der Säure.

Zur Analyse wurden die Chloride mit etwas Alkali verseift und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt.

Fraktion I: 0,1832 g gaben 0,3349 g AgCl.

	Berechnet für $C_4H_4O_2Cl_2$ (155), Succinylchlorid:	Gefunden:
Cl	45,8	45,2 %

Fraktion II: 0,2736 g gaben 0,4236 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_8O_2Cl_2$ (183), Äthylsuccinylchlorid:	Gefunden:
Cl	38,8	38,3 %

Äthylsuccinyldichlorid und salzsaurer Glycinäthylester

3,6 g Chlorid wurden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 5,6 g salzsaurem Glycinester am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsabschluß gekocht. Nach 50stündigem Kochen war die Lösung braun gefärbt. Salzsäureentwicklung trat nur im Anfang ganz schwach auf. Auf dem Boden des Kolbens hatte sich eine braune Kruste abgesetzt, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol reinen, unveränderten salzsauren Glycin-

äthylester lieferte. Durch Destillation der Benzollösung konnte nur sehr wenig Äthylsuccinyldichlorid wiedergewonnen werden.

Äthylsuccinyldiazid und Glycinäthylester

Frisch destillierter Glycinäthylester[1]) wird zu einer frisch bereiteten ätherischen Azidlösung in der Kälte langsam zugegeben. Beim Stehen scheiden sich bald reichlich weiße Flocken aus, die schließlich den ganzen Kolbeninhalt zum Erstarren bringen. Nun wird abgesaugt und in wenig heißem Alkohol aufgenommen. Beim Einengen im Exsiccator erhält man gut ausgebildete, fadenförmige, schwach anisotrope Prismen. Bei langsamer Krystallisation bilden sich dicke, strahlig angeordnete Warzen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther. Schmp. 135°. Der Körper ist nicht der erwartete Äthylsuccinyldiglycinester, $C_{14}H_{24}O_6N_2$, sondern gab bei der Analyse Werte, die auf den von Curtius und Hechtenberg[2]) dargestellten Succinyldiglycinester, $C_{12}H_{20}O_6N_2$, stimmten. Dieser schmilzt aber schon bei 127°, und der Mischschmelzpunkt beider Verbindungen lag noch bedeutend tiefer. Die erhaltene Substanz muß also eine andere Konstitution besitzen.

I. 0,1125 g gaben 0,2087 g CO_2 und 0,0625 g H_2O.
0,2420 g „ 20,4 ccm N bei 15° und 748 mm.
II. 0,1346 g „ 0,2552 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.
0,1610 g „ 13,2 ccm N bei 15° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{20}O_6N_2$ (288):	Gefunden: I.	II.	
C	49,97	50,6	51,7	%
H	6,99	6,22	6,9	„
N	9,72	9,83	9,64	„

Eine Probe der Substanz $C_{12}H_{20}O_6N_2$ wurde mit Hydrazinhydrat verrieben. Die Masse wurde flüssig und erstarrte im Exsiccator nach einigen Tagen zu einem schwach rötlichen Krystallbrei. Dieser gab, abgesaugt und aus warmem Alkohol umkrystallisiert, weiße Blättchen. Nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden wunderbare, seidenglänzende, große durchsichtige, anisotrope Tafeln erhalten vom konstanten Schmp. 235°.

---

[1]) E. Fischer, Ber. 34, 436 (1901).
[2]) Dies. Journ. [2] 105, 313 (1923).

Die Analyse ergab Werte, die annähernd auf die Formel $C_8H_{16}O_4N_6$ des Succinyldiglycinhydrazids [1]) stimmten, welch letzteres aber schon bei 220° schmilzt.

I. 0,1381 g gaben 0,1920 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.
0,1624 g „ 44,8 ccm N bei 24° und 751 mm.
II. 0,1950 g „ 0,2708 g CO_2 und 0,1143 g H_2O.
0,1042 g „ 28,1 ccm N bei 23° und 756 mm.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_4N_6$ (260):	Gefunden: I.	II.
C	36,88	37,9	37,87 %
H	6,19	6,12	6,57 „
N	32,20	31,33	30,9 „

[1]) Curtius u. Hechtenberg, dies. Journ. [2] **105**, 314 (1923).

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

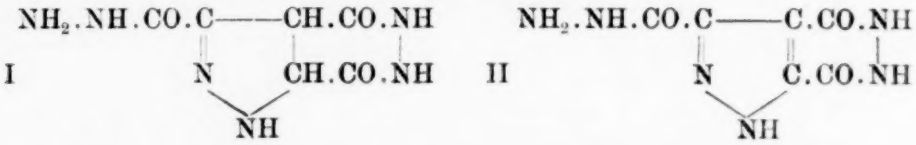
Über die Bildung von Hydrazihydraziden und Hydraziaziden aus unsymmetrischen Tricarbonsäuren der Fettreihe

Von **Theodor Curtius†** und **Wilhelm Sandhaas**[1])

(Eingegangen 1. Oktober 1929)

Hydrazihydrazide wurden bisher vorwiegend aus Tricarbonsäureestern der heterocyclischen und aromatischen Reihe durch Einwirkung von Hydrazinhydrat neben den primären Trihydraziden erhalten.

So gewannen Curtius und Bourcart[2]) neben dem Trihydrazid der Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure eine Verbindung, die sehr wahrscheinlich das zugehörige Hydrazihydrazid (I) darstellt, und analog erhielten Curtius und Heynemann[3]) außer Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäuretrihydrazid das entsprechende gut charakterisierte Hydrazihydrazid (II).



In der aromatischen Reihe gab nach den Beobachtungen von Curtius und Schmitz[4]) die symmetrische Trimesinsäure, welche keine Carboxylgruppen in o-Stellung enthält, nur ein Trihydrazid (III), die Hemimellithsäure dagegen mit drei einander benachbarten Carboxylen wiederum ein Hydrazihydrazid (IV).

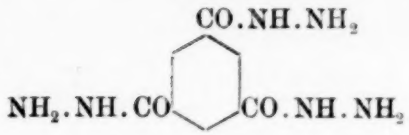
---

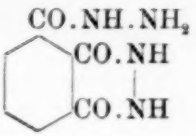
[1]) Vgl. Wilhelm Sandhaas, „Über die Bildung von Hydrazihydraziden und Hydraziaziden aus unsymmetrischen Tricarbonsäuren der Fettreihe". Inaug.-Diss. Heidelberg 1924. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Dies. Journ. [2] **91**, 47 (1915).

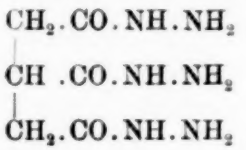
[3]) Ebenda S. 66.

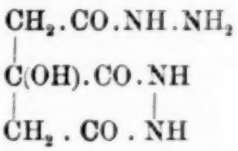
[4]) Ebenda S. 85.

III 

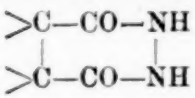
IV 

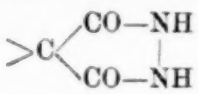
Von aliphatischen Tricarbonsäuren wurden bisher die Tricarballylsäure von Curtius und Hesse[1]) und eine Oxy-tricarbonsäure, die Citronensäure, von Curtius und Sauvin[2]) näher untersucht. Während erstere trotz Nachbarstellung dreier Carboxylgruppen ausschließlich ein Trihydrazid (V) lieferte, gab letztere daneben auch ein Hydrazihydrazid (VI).

V 

VI 

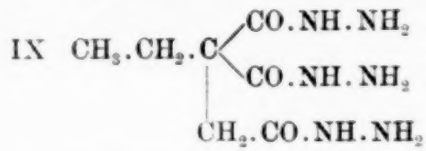
Man konnte erwarten, daß unsymmetrische Tricarbonsäuren der Fettreihe, in denen sich zwei Carboxyle an einem Kohlenstoffatom befinden, noch leichter als die symmetrischen Hydrazihydrazide bilden, da in diesem Falle statt eines sechsgliedrigen (VII) ein fünfgliedriger Ring (VIII) entstehen kann.

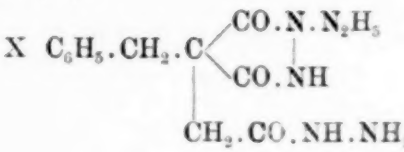
VII 

VIII 

Diese Vermutung wurde indessen von Curtius und Gund[3]) bei der n-Butan-a,β,β'-tricarbonsäure nicht bestätigt, indem hier kein Hydrazihydrazid, sondern ausschließlich das Trihydrazid (IX) erhalten wurde.

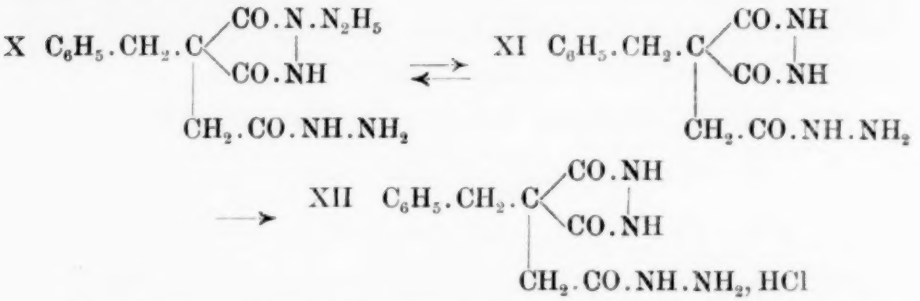
Wir haben nunmehr eine weitere unsymmetrische Tricarbonsäure, die α-Phenylpropan-β,β,γ-tricarbonsäure, in den Kreis der Untersuchung gezogen und erhielten dabei durch Einwirkung von Hydrazinhydrat oder wasserfreiem Hydrazin auf den Triäthylester umgekehrt wieder ein Hydrazihydrazid in Form seines Diammoniumsalzes (X).

IX 

X 

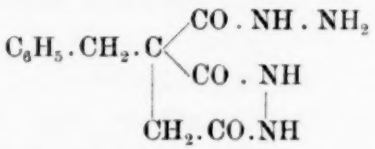
[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 232 (1900).
[2]) Dies. Journ. [2] **95**, 246 (1917).
[3]) Dies. Journ. [2] **107**, 177 (1923).

Dieses krystallisiert aus heißem absolutem Alkohol mit einem Molekül Krystallalkohol und geht mit verdünnter Essigsäure in das freie dimorphe Hydrazihydrazid (XI) über, welch letzteres beim Lösen in Hydrazin in das Diammoniumsalz zurückverwandelt wird. Verreibt man das Hydrazihydrazid mit konzentrierter Salzsäure, so bildet sich ein dicker Brei des Hydrochlorids (XII).



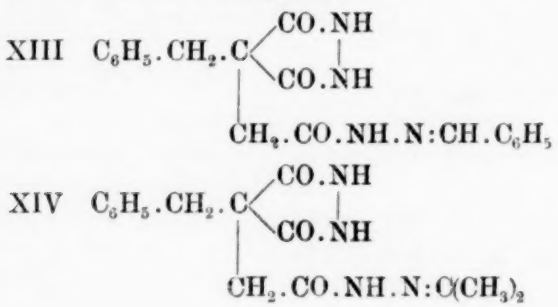
Das Hydrazihydrazid zeigt also gleich den bisher untersuchten analogen Verbindungen amphoteren Charakter, indem es sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze zu bilden vermag.

An und für sich wäre für das Hydrazihydrazid außer XI auch folgende Konstitutionsformel möglich:

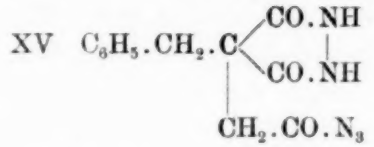


Die Substanz enthielte danach, gleich den bisher bekannt gewordenen Hydrazihydraziden, einen sechsgliedrigen Ring. Mit Rücksicht auf die leichte Bildung von Fünfringen geben wir indessen Formel XI den Vorzug.

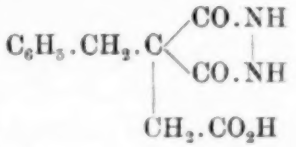
Zur weiteren Charakterisierung wurden noch Kondensationsprodukte des Hydrazihydrazids mit Benzaldehyd (XIII) und mit Aceton (XIV) dargestellt.



Auf Zusatz von Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung des Hydrazihydrazids scheidet sich das recht beständige Hydraziazid (XV) als körniges, gelblichweißes Pulver ab, das beim Lösen in Alkali leicht verseift wird; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die freie Hydrazicarbonsäure (XVI) aus,

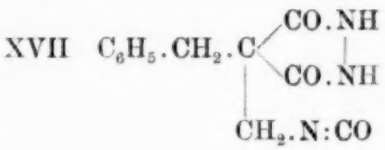


XV

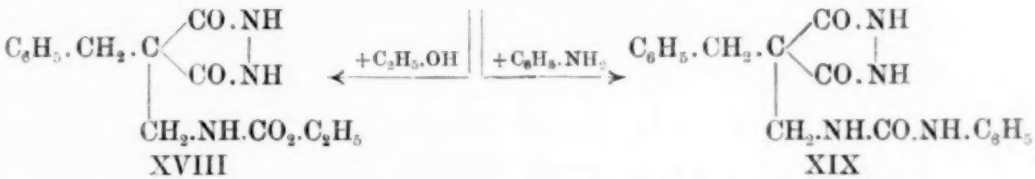


XVI

Kocht man das Hydraziazid mit einem indifferenten Lösungsmittel, am besten mit trockenem Benzol, so hinterbleibt nach beendigter Stickstoffentwicklung und Abdestillieren des Lösungsmittels das feste Hydraziisocyanat (XVII). Letzteres liefert mit Alkohol unter Addition das Hydraziurethan (XVIII) und entsprechend mit Anilin einen Hydraziphenylharnstoff (XIX).



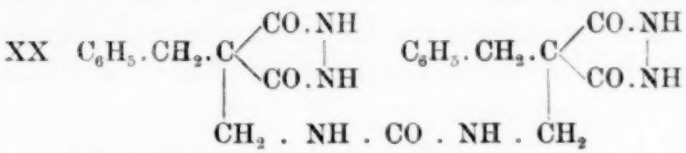
XVII



XVIII XIX

Diese beiden Verbindungen werden besser unmittelbar aus dem Azid durch Kochen mit Alkohol bzw. Erhitzen mit Anilin gewonnen.

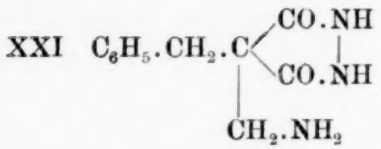
Beim Erhitzen mit Wasser wird das Hydraziazid zum Teil zu einer Hydrazicarbonsäure (XVI) verseift; daneben entsteht unter Umlagerung wahrscheinlich auch der erwartete Harnstoff (XX), der aber nicht rein erhalten werden konnte.

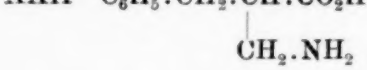


XX

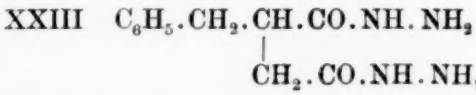
Zur Überführung des Hydraziurethans in das Hydraziamin (XXI) wurde die Substanz mit konzentrierter Salzsäure im Rohr 3—4 Stunden auf 100—110° erhitzt. Dabei wird

aber auch bereits Hydrazinsalz gebildet. Erhitzt man länger und auf höhere Temperatur, so wird auch die Aminogruppe teilweise abgespalten. Beim Erwärmen des Urethans mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf nur 80° tritt zwar Lösung, aber keine Entwicklung von Kohlendioxyd, also überhaupt keine Hydrolyse ein. Das Hydraziamin (XXI), die durch Abspaltung von Hydrazin und Kohlendioxyd daraus entstehende α-Benzyl-β-aminopropionsäure (XXII) oder die unter Austritt von Ammoniak vielleicht weiter daraus hervorgehende Oxy- bzw. Olefinsäure konnten bisher nicht isoliert werden.

XXI 

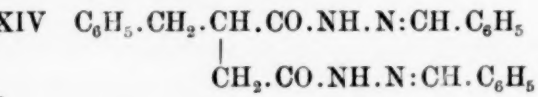
XXII 

Das Hydrazihydrazid ist nicht das einzige Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf den Triäthylester der α-Phenylpropan-β,β,γ-tricarbonsäure. Daneben entsteht noch eine weitere Verbindung, die aber nicht etwa das Trihydrazid der α-Phenylpropan-β,β,γ-tricarbonsäure darstellt, sondern mit Sicherheit als das Dihydrazid der Benzylbernsteinsäure (XXIII) erkannt wurde.

XXIII 

Letzteres wird besonders bei längerem 7—10stündigem Erhitzen des Esters mit Hydrazinhydrat und absolutem Alkohol erhalten; dabei wird also eine Carboxylgruppe in ähnlicher Weise abgespalten, wie bei der freien α-Phenylpropan-β,β,γ-tricarbonsäure, die nach Fittig und Röders[1]) schon beim Kochen mit Alkohol Kohlendioxyd verliert und so in Benzylbernsteinsäure übergeht.

Zur Charakterisierung des Benzylbernsteinsäuredihydrazids wurden noch dessen Dibenzalverbindung (XXIV) und Diacetonverbindung (XXV) dargestellt.

XXIV 

[1]) Ann. Chem. **256**, 92 (1890).

XXV $C_6H_5.CH_2.CH(CO.NH.N:C(CH_3)_2).CH_2.CO.NH.N:C(CH_3)_2$

Mit salpetriger Säure liefert das Dihydrazid ein öliges Diazid, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Beschreibung der Versuche

α-Phenyl-propan-β,β,γ-tricarbonsäure-triäthylester

Wurde nach den Angaben von Fittig und Röders[1]) durch Umsetzung von Benzylmalonester und Monochloressigester dargestellt.

160 g Malonäthylester und 63,2 g Benzylchlorid gaben nach dem Verfahren von Leuchs[2]) etwa 100 g Benzylmalonester. Je 20 g dieses Esters werden dann zu einer Lösung von 1,84 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol gegeben und zu der gekühlten Flüssigkeit 9,8 g Monochloressigester in kleinen Anteilen hinzugefügt. Die Mischung färbt sich citronengelb. Nachdem die Abscheidung des Natriumchlorids beendet ist, dampft man den Alkohol auf dem Wasserbade ab. Der Rückstand bildet einen dicken Brei von Rohester und Kochsalz. Letzteres wird durch Zugabe von Wasser in Lösung gebracht, worauf der Ester als dickes, rötliches Öl zurückbleibt. Man trennt dieses im Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht, löst es in Äther und trocknet über entwässertem Glaubersalz. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht der Tricarbonester unter 11 mm Druck in der Hauptmenge zwischen 195 und 201° über. Der fraktionierte Ester ist farblos. 100 g Monobenzylmalonester lieferten 98 g Phenylpropantricarbonsäureester, das sind 73% der Theorie.

I. 0,1789 g gaben 0,4228 g CO_2 und 0,1211 g H_2O.
II. 0,2924 g „ 0,6886 g CO_2 „ 0,1937 g H_2O.
III. 0,2594 g „ 0,6115 g CO_2 „ 0,1598 g H_2O.
IV. 0,3867 g „ 0,9114 g CO_2 „ 0,2456 g H_2O.
V. 0,3763 g „ 0,8878 g CO_2 „ 0,2458 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}O_6$ (336):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
C	64,3	64,47	64,25	64,31	64,3	64,3	%
H	7,1	7,57	7,41	7,49	7,1	7,39	„

[1]) Ann. Chem. **256**, 92 (1890). [2]) Ber. **44**, 1509 (1911).

α-Phenyl-propan-β,β,γ-tricarbonsäure-hydrazihydrazid (XI)

I. Darstellungsweise: In einem trockenen geräumigen Erlenmeyer fügt man zu 50 g Phenylpropantricarbonsäureester 18 g wasserfreies Hydrazin (25 % mehr als die berechnete Menge), verschließt mit einem mit Stanniol überzogenen Korken und läßt unter öfterem Umschütteln 3—4 Tage bei Zimmertemperatur stehen, bis die ganze Masse fest wird und an der Wandung des Gefäßes strahlen- und rosettenförmige Krystallbildungen auftreten. Man bringt dann den Kolbeninhalt in einer Reibschale zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins in einen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Die letzten Reste Hydrazin werden durch wiederholtes Verreiben mit trockenem Äther beseitigt. Das gelblichweiße, nicht hygroskopische, staubfreie Pulver, das bei 118—124° unter Gasentwicklung schmilzt und in der Hauptsache aus dem Diammoniumsalz des Hydrazihydrazids besteht, wird mit verdünnter Essigsäure zu einem Brei angerührt. Das ausgeschiedene Hydrazihydrazid wird abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Das reine Hydrazihydrazid bildet feine, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 148° oder häufiger Blättchen vom Schmp. 171,5° bis 172°. Die Ausbeute beträgt 26 g reines Hydrazihydrazid, entsprechend 67 % der Theorie.

Man kann statt wasserfreiem Hydrazin auch Hydrazinhydrat verwenden und so viel absoluten Alkohol hinzufügen, bis klare Lösung entstanden ist. Auch hier erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen Masse, aus der das Hydrazihydrazid durch verdünnte Essigsäure in der beschriebenen Weise abgeschieden wird.

II. Darstellungsweise: 25 g Ester werden mit 9 g wasserfreiem Hydrazin (25 % Überschuß) unter häufigem Schütteln 9 Stunden im Schliffkolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfänglich getrennten Schichten von Hydrazin und Ester verwandeln sich nach und nach in ein einheitliches, dickes, dunkelgelbes Öl, das man nach dem Erkalten im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure stehen läßt, worauf es allmählich zu einem schwach gelblichen Produkt erstarrt.

Die Masse wird mehrmals mit absol. Äther verrieben, um die letzten Anteile an Hydrazin zu entfernen. Das so gewonnene Produkt, das sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich ist, stellt in der Hauptmenge das Diammoniumsalz des Hydrazihydrazids dar, enthält aber daneben auch das Dihydrazid der Benzylbernsteinsäure.

Um das Hydrazihydrazid aus dem rohen Diammoniumsalz in Freiheit zu setzen, gibt man wieder einen Überschuß an verdünnter Essigsäure zu. Es entwickelt sich dabei reichlich Kohlendioxyd. Das Hydrazihydrazid bleibt als dicker Brei zurück und wird, wie oben beschrieben, weiterbehandelt. Das essigsaure Filtrat vom Hydrazihydrazid hinterläßt beim Einengen eine sirupöse Masse, die man mit heißem Alkohol aufnimmt. Aus der Lösung krystallisiert beim Erkalten das später S. 104 näher beschriebene Benzylbernsteinsäuredihydrazid aus.

Das so erhaltene Hydrazihydrazid ist hellrosa gefärbt. Es krystallisiert aus heißem Wasser zumeist in Blättchen, bisweilen aber auch in feinen Nadeln, und zwar scheiden sich zuerst die Blättchen (Schmp. 172°) und dann die Nadeln (Schmp. 148°) ab. Die beiden physikalisch verschiedenen Substanzen geben bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung. Beide Formen sind in Äther unlöslich, in heißem absol. Alkohol schwer löslich. Das Hydrazihydrazid löst sich sowohl in verdünnten Mineralsäuren, als auch in Alkalien auf. Die wäßrige Lösung des Hydrazihydrazids reagiert sauer und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung.

25 g Tricarbonsäureester lieferten jedesmal 9—10 g reines Hydrazihydrazid, d. h. 46,2—51,3% der theoretischen Ausbeute.

I. 0,1808 g gaben 0,3648 g CO_2 und 0,0910 g H_2O.
0,1470 g „ 27,4 ccm N bei 18° und 749 mm.

II. 0,1612 g „ 0,3226 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.
0,1305 g „ 24,4 ccm N bei 15° und 738 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3N_4$ (262):	Gefunden: I.	II.
C	54,98	55.04	54,58 %
H	5,38	5,63	5,52 „
N	21,38	21,55	21,52 „

Diammoniumsalz des α-Phenyl-propan-β,β,γ-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazids (X)

In dem Rohprodukt, wie dasselbe nach Darstellungsweise I (S. 96) erhalten wurde, wurde die Menge des darin enthaltenen Diammoniumsalzes dadurch bestimmt, daß ein abgewogener Teil des völlig von überschüssigem Hydrazin befreiten Produktes in Wasser gelöst, angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt wurde. Das dabei erhaltene, gelbliche Gemisch von der Benzalverbindung des Hydrazihydrazids und von Benzaldazin wurde nach dem Trocknen mit Äther extrahiert und das nach dem Verdunsten des letzteren zurückbleibende Benzaldazin gewogen.

1,0039 g rohes Diammonsalz gaben 0,6105 g Benzaldazin, entsprechend 86 % reinem Diammonsalz.

0,5749 g rohes Diammonsalz gaben 0,3914 g Benzaldazin, entsprechend 96 % reinem Diammonsalz.

Um das Diammoniumsalz zu reinigen, wird das Rohprodukt vom Schmp. 118—124° in warmem, absol. Alkohol vorsichtig gelöst. Beim Erkalten scheiden sich Nädelchen und kugelige Konkretionen vom Schmp. 138—139° ab. Die Verbrennungen ergaben Werte, die auf ein Diammoniumsalz mit einem Molekül Krystallalkohol stimmten.

I. 0,1579 g gaben 0,2908 g CO_2 und 0,0969 g H_2O.
0,1483 g „ 31,7 ccm N bei 21° und 754 mm.

II. 0,1639 g „ 0,2953 g CO_2 und 0,1033 g H_2O.
0,1660 g „ 35,3 ccm N bei 19° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{24}O_4N_6$ (340):	Gefunden: I.	II.
C	49,35	50,24	49,16 %
H	7,05	6,87	7,05 „
N	24,7	24,68	24,65 „

Zum Vergleiche wurde das Diammoniumsalz auch aus dem freien Hydrazihydrazid und Hydrazin dargestellt. 1 g Hydrazihydrazid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazin verrieben, wobei geringe Erwärmung eintrat und der Überschuß an Hydrazin im Exsiccator über Schwefelsäure entfernt. Das so erhaltene reine Diammoniumsalz schmolz bei 144—145° unter Gasentwicklung. Erhalten wurden 1,129 g Diammoniumsalz (berechnet 1,122 g). Durch Umkrystallisieren

aus warmem Alkohol wurden die oben beschriebenen Nadeln vom Schmp. 138—139° erhalten, welche aus dem Hydrazihydraziddiammoniumsalz mit einem Molekül Krystallalkohol bestehen.

Das alkoholfreie Diammoniumsalz verliert im Trockenschrank bei 100—110° ein Molekül Hydrazin. 1,122 g Diammoniumsalz hinterließen nach dem Erhitzen 1,005 g Hydrazihydrazid (berechnet 1,000 g).

Hydrochlorid des α-Phenyl-propan-β,β,γ-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazids (XII)

Reines Hydrazihydrazid wird mit konz. Salzsäure verrieben und im Exsiccator über Kali stehen lassen. Das trockene, weiße Pulver wird in wenig kaltem Wasser gelöst und die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure eingeengt. Dabei scheidet sich das Hydrochlorid in feinen Nadeln, die zumeist rosettenförmig angeordnet sind, vom Schmp. 210° aus. Das Salz löst sich leicht in Eiswasser und fällt auf Zusatz von konz. Salzsäure aus. Es ist nicht hygroskopisch, in kaltem absol. Alkohol schwer, in Äther unlöslich.

0,2053 g gaben 0,0972 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3N_4Cl$ (298,45):		Gefunden:
Cl	11,89	11,72 %

Benzal-α-phenyl-propan-β,β,γ-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazid (XIII)

3 g Hydrazihydrazid werden mit viel Wasser versetzt und verdünnte Salzsäure bis zur Lösung zugegeben. Beim Schütteln mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzaldehyd scheidet sich die Benzalverbindung flockig ab. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Durch Umlösen aus heißem verdünntem Alkohol (1:5) erhält man feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 215°, die in Wasser und Äther unlöslich sind.

I. 0,1745 g gaben 0,4161 g CO_2 und 0,0801 g H_2O.
0,1730 g „ 24,29 ccm N bei 18° und 742 mm.
II. 0,1096 g „ 15,1 ccm N „ 18° „ 742 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3N_4$ (350):		Gefunden: I.	II.
C	65,2	65,05	— %
H	5,14	5,13	— „
N	16,00	16,08	15,78 „

In Natriumcarbonat löst sich die Benzalverbindung auf und fällt auf Zusatz von verdünnten Säuren wieder aus.

Aceton-α-phenyl-propan-β,β,γ-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazid (XIV)

Erwärmt man 1 g Hydrazihydrazid mit einem Überschuß von Aceton etwa 10—15 Minuten auf dem Wasserbad, so entsteht, ohne daß Lösung eintritt, die Acetonverbindung. Man saugt die Masse ab und wäscht sie mit Äther aus. Durch Umkrystallisieren aus 96 prozent. Alkohol erhält man einen voluminösen Niederschlag, der, abgesaugt und im Exsiccator getrocknet, ein leichtes Pulver vom Schmp. 141,5° darstellt, das beim Reiben mit dem Spatel elektrisch wird. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Gegen Soda verhält sich die Substanz wie die Benzalverbindung, fällt aber auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht mehr aus.

0,1076 g gaben 17,4 ccm N bei 18° und 738 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_3N_4$ (302):		Gefunden:
N	18,54	18,46 %

α-Phenyl-propan-β,β,γ-tricarbonsäure-hydrazi-azid (XV)

5 g reines Hydrazihydrazid werden mit verdünnter Salzsäure bis zur Lösung versetzt. Unter Eiskühlung wird tropfenweise Natriumnitrit (10 % mehr als berechnet), in 10 Teilen Wasser gelöst, unter fortwährendem Rühren zugegeben. Dabei scheidet sich das Hydraziazid in festem Zustande fein krystallin aus. Es wird scharf abgesaugt, mit Eiswasser gut gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,75 g oder 90 % der Theorie. Es empfiehlt sich nicht, das Hydraziazid direkt aus dem rohen Diammonsalz darzustellen, da die Ausbeuten hierbei sehr schlecht sind; so gaben 5 g rohes Diammonsalz nur 1,5—1,7 g Azid.

Das Hydraziazid bildet ein gelblich weißes Pulver, das nicht umkrystallisiert werden kann, da es in indifferenten Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform und Benzol unlöslich ist, in alkoholischer Lösung aber alsbald Stickstoff entwickelt. In völlig trockenem Zustande läßt es sich längere Zeit unverändert aufbewahren. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft das Azid schwach und hinterläßt einen gelblichen Rückstand, der sich beim weiteren Erhitzen langsam braun, dann schwarz färbt. Zwischen 190—195° sintert das Azid zusammen und schmilzt unter Gasentwicklung bei 202—203°. Bei den zahlreichen Analysen wurden immer gegen 2 % Stickstoff zu wenig gefunden.

I. 0,1557 g gaben 0,3013 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.
0,1030 g „ 20,3 ccm N bei 18° und 745 mm.
II. 0,1087 g „ 22,4 ccm N bei 17° und 738 mm.
III. 0,1714 g „ 34,4 ccm N bei 15° und 753 mm.
IV. 0,1209 g „ 24,7 ccm N bei 17° und 741 mm.
V. 0,1201 g „ 24,6 ccm N bei 17° und 737 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N_5$ (273):		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.	
C	52,74	52,79	—	—	—	—	%
H	4,03	4,5	—	—	—	—	„
N	25,65	22,6	23,56	23,57	23,46	23,38	„

Hydrazi-isocyanat (XVII)

2 g frisches, staubtrockenes Azid werden mit 80 ccm natriumtrockenem Benzol am Verdrängungsapparat auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Eine Lösung der Substanz tritt dabei nicht ein. Das Produkt wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Gelblich weißes, fein krystallines Pulver vom Schmp. 203° bis 204°, das in indifferenten Mitteln unlöslich ist. Vollständig trocken aufbewahrt, zeigt das Hydraziisocyanat keine Veränderung.

0,1332 g gaben 0,2871 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.
0,1391 g „ 19,1 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N_3$ (245):		Gefunden:	
C	58,77	58,89	%
H	4,48	4,84	„
N	17,15	16,15	„

Hydrazi-phenylharnstoff (XIX)

1 g Hydraziazid wird mit einem Überschuß frisch destillierten Anilins am Steigrohr über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Unter Stickstoffentwicklung entsteht für einen Augenblick eine klare Lösung, gleich darauf scheidet sich der Hydraziharnstoff in feinen, weißen Blättchen ab. Sie werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Schmp. 221°. Unlöslich in heißem Wasser, Äther oder Benzol, löslich in viel heißem gewöhnlichem Alkohol.

I. 0,1180 g gaben 17,1 ccm N bei 18° und 745 mm.
II. 0,1501 g „ 21,6 ccm N bei 18° und 751 mm.
III. 0,1310 g „ 18,6 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für		Gefunden:		
$C_{18}H_{18}O_3N_4$ (338)		I.	II.	III.
N	16,56	16,66	16,68	16,51 %

Dasselbe Phenylharnstoffderivat entsteht, wenn man das frische trockene Isocyanat mit Anilin bis zur Lösung erwärmt. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird mit Wasser gekocht, bis kein Anilin mehr entweicht, und nach dem Abfiltrieren aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren 216°.

4,568 mg gaben 0,671 ccm N bei 19° und 747 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_4$ (338)		Gefunden:
N	16,56	16,80 %

Hydrazi-urethan (XVIII)

2 g Hydraziazid werden mit 25 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis klare Lösung eintritt und die Stickstoffentwicklung beendet ist. Beim Erkalten scheidet sich das Hydraziurethan in glänzend weißen Blättchen vom Schmp. 232° ab. Durch Einengen des Filtrats läßt sich noch eine weitere Menge gewinnen. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in heißem absoluten Alkohol und etwas auch in siedendem Wasser.

0,1329 g gaben 16,35 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_4N_3$ (291):		Gefunden:
N	14,43	14,38 %

Durch Kochen des frisch dargestellten Isocyanats mit absolutem Alkohol erhält man dasselbe Urethan. Die heiße

alkoholische Lösung wird filtriert. Beim Abkühlen krystallisiert das Hydraziurethan in Blättchen aus. Schmp. 225°.

0,1516 g gaben 19,6 ccm N bei 20° und 737 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_4N_3$ (291):		Gefunden:
N	14,43	14,61%

α-Phenyl-propan-β,β,γ-tricarbonsäure-hydraziazid (XV) und Wasser

1 g Hydraziazid wurde mit 200 ccm Wasser auf dem Wasserbade am Rückflußkühler langsam erwärmt und dann noch 5 Stunden erhitzt, wobei der größte Teil in Lösung ging. Das Ungelöste wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand löste sich in Natriumcarbonat auf. Aus der Lösung fiel auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine farblose Substanz aus. Diese bestand nach der Analyse aus einem Gemisch von Hydrazicarbonsäure (XVI) mit einem an Stickstoff reicheren Produkt (Harnstoff XX).

I. 0,1438 g gaben 0,3109 g CO_2 und 0,0441 g H_2O.
0,1165 g „ 14,0 ccm N bei 15° und 753 mm.
II. 0,1356 g „ 16,4 ccm N bei 18° und 751 mm.

	Berechnet für Amin (XXI): $C_{11}H_{13}O_2N_3$ (219)	Berechnet für Harnstoff (XX): $C_{23}H_{24}O_5N_6$ (464)	Berechnet für Carbonsäure (XVI): $C_{12}H_{12}O_4N_2$ (248)	Gefunden: I.	II.
C	60,25	59,4	58,0	58,98	— %
H	5,94	5,17	4,82	3,43	— „
N	19,18	18,08	11,3	14,13	14,02 „

Hydrazi-carbonsäure (XVI)

Zu 2 g Azid fügt man einen kleinen Überschuß der berechneten Menge Kaliumhydroxyd (auf 1 Mol Azid 3 Mol Kali) in konzentrierter wäßriger Lösung und dampft auf dem Wasserbade ein. Die sich bildende braune, beim Erkalten feste Masse wird mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt; dabei scheidet sich die freie Hydrazicarbonsäure als mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 198° aus. Das gelblich weiße Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so kleine, anisotrope Nadeln, die bei 200° schmelzen. Die Substanz löst sich in Soda und fällt beim Ansäuern wieder aus.

I. 0,1345 g gaben 13 ccm N bei 16° und 753 mm.
II. 0,1323 g „ 12,6 ccm N bei 6° und 749 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4N_2$ (248):		Gefunden: I.	II.
N	11,29	11,31	11,44 %

Benzyl-bernsteinsäure-dihydrazid (XXIII)

50 g Phenylpropantricarbonsäureester und 28 g Hydrazinhydrat (25 % Überschuß) werden mit so viel absolutem Alkohol versetzt, bis eine klare Lösung entsteht, und dann am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 7—10 Stunden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich allmählich feine, weiße Blättchen von Benzylbernsteinsäuredihydrazid aus. Man engt das Filtrat ein und erhält so noch eine weitere Menge desselben Körpers. Zur Reinigung wird die Substanz aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Sie ist in kaltem Wasser leicht, in absolutem heißem Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich. Ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte reduziert. Schmp. 146°.

0,1639 g gaben 0,3357 g CO_2 und 0,0990 g H_2O.
0,1578 g „ 32,8 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_4$ (236):		Gefunden:
C	55,95	55,87 %
H	6,83	6,76 „
N	23,73	23,93 „

Kleine Mengen Dihydrazid bilden sich auch bei der Darstellung des Diammoniumsalzes des Hydrazihydrazids durch 7—10 stündiges Erhitzen des Esters mit wasserfreiem Hydrazin auf dem Wasserbade. Beim Verreiben des so erhaltenen festen Produktes mit verdünnter Essigsäure geht das Dihydrazid unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlendioxyd in Lösung. Das unlösliche Hydrazihydrazid wird abgesaugt, das essigsaure Filtrat eingedampft und warm mit absolutem Alkohol versetzt. Das sich ausscheidende Benzylbernsteinsäuredihydrazid wird abgesaugt und, wie oben beschrieben, weiterbehandelt. 25 g Ester gaben so 2 g Dihydrazid.

Dibenzal-benzyl-bernsteinsäure-dihydrazid (XXIV)

3 g reines Dihydrazid werden in Wasser gelöst und mit 2,5 g Benzaldehyd unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt. Die Benzalverbindung scheidet sich

in weißen Flocken ab. Sie wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Aus heißem verdünntem Alkohol (5 : 1) wird sie in feinen Nadeln vom Schmp. 186° erhalten.

0,1973 g gaben 0,5258 g CO_2 und 0,1040 g H_2O.
0,1894 g gaben 22,2 ccm N bei 18° und 751 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_2N_4$ (412):		Gefunden:
C	72,8	72,7 %
H	5,83	5,89 „
N	13,6	13,6 „

Diaceton-benzyl-bernsteinsäure-dihydrazid (XXV)

Man erwärmt 2 g Dihydrazid mit so viel Aceton gelinde auf dem Wasserbade, bis Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheidet sich die Acetonverbindung ab. Sie wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Der weiße Körper ist in heißem Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Benzol, aus dem er in kleinen Nadeln wiederkommt. Schmp. 172°.

0,1382 g gaben 21,4 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{24}O_2N_4$ (316):		Gefunden:
N	17,74	17,80 %

Benzyl-bernsteinsäure-diazid

2 g Dihydrazid werden in wenig kaltem Wasser unter Zugabe von 1,3 g Natriumnitrit gelöst. Man überschichtet mit Äther, kühlt gut ab und fügt tropfenweise verdünnte Salzsäure hinzu. Das sich abscheidende Öl wird beim Umschwenken leicht vom Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Eindunsten hinterbleibt das Diazid als hellgelbes Öl, das in der Flamme heftig verpufft.

Aus der noch feuchten ätherischen Lösung schied sich ein weißer Körper vom Schmp. 223° aus, der aus verdünntem Alkohol (1:1) umkrystallisiert werden konnte und bei der Analyse folgende Werte lieferte:

0,1245 g gaben 14,1 ccm N bei 19° und 757 mm, entsprechend 13,19 % N.

5,802 mg gaben 0,679 ccm N bei 19° und 743 mm, entsprechend 13,38 % N.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über das Verhalten der Salicylessigsäure und der Phenylglycin-o-carbonsäure bei der Azidumlagerung

Von **Theodor Curtius** †

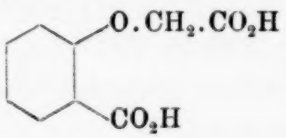
(Eingegangen am 7. Oktober 1929)

Als „besondere Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide" habe ich[1]) früher alle die Fälle bezeichnet, bei denen infolge der besonderen Natur der betreffenden Säure die Umwandlung nicht bei dem Ersatz der Carboxyl- durch die Aminogruppe stehenbleibt, sondern weitergeht oder in anderem Sinne verläuft.

Einen derartigen besonderen Fall bilden die Azide der Alkyläther-α-glykolsäuren. Diese liefern nach den Beobachtungen von Curtius und van der Laan[2]) wohl zunächst die entsprechenden Urethane, aber das bei der Hydrolyse mit Säuren entstehende Alkoxymethylamin zerfällt sofort weiter in den betreffenden Alkohol, Formaldehyd und Ammoniak:

$$R.O.CH_2.CO.N_3 \longrightarrow R.O.CH_2.NH.CO.OC_2H_5$$
$$\longrightarrow R.O.CH_2.NH_2 \longrightarrow R.OH + CH_2O + NH_3$$

Ich habe nunmehr Herrn Karl Moll veranlaßt, auch eine Aryläther-α-glykolsäure, die Salicylessigsäure,

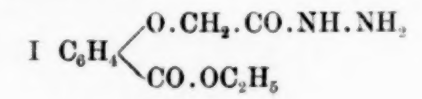


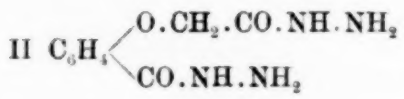
nach der gleichen Richtung hin zu untersuchen. Diese Säure bot noch dadurch besonderes Interesse, daß sie gleichzeitig

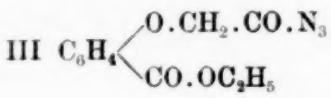
[1]) Dies. Journ. [2] **94**, 273 (1916).
[2]) Ebenda S. 285.

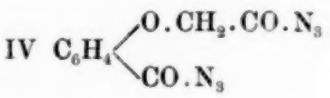
aromatischen und aliphatischen Charakter besitzt, indem ein Carboxyl unmittelbar an den Benzolkern gebunden ist, das andere dagegen in einer aliphatischen Seitenkette steht.

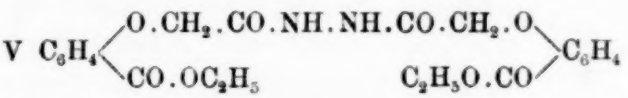
Die Verschiedenheit beider Carboxylgruppen trat im Laufe der Untersuchung immer wieder aufs neue hervor. So gibt der Diäthylester mit Hydrazinhydrat zunächst ein Esterhydrazid (I), das nach dem Abbau mittels der Azidreaktion den Hydrazinrest in der aliphatischen Seitenkette enthält und erst bei weiterer Einwirkung von Hydrazinhydrat in das Dihydrazid (II) übergeht. Mit salpetriger Säure liefert das Esterhydrazid ein Esterazid (III) und das Dihydrazid entsprechend ein Diazid (IV); unter anderen Bedingungen erhält man aus dem Esterhydrazid und salpetriger Säure infolge Umsetzung des gebildeten Esterazids mit unverändertem Esterhydrazid ein sekundäres Esterhydrazid (V).











Sehr schön kommt die Verschiedenheit im Verhalten der beiden Carboxylgruppen weiter bei dem Diazid zum Ausdruck: während die eine Azidgruppe in der aliphatischen Seitenkette sehr leicht als Stickstoffwasserstoff austritt, aber sich nur schwer unter Stickstoffentwicklung umlagert, ist die andere Azidgruppe wesentlich fester an den Carbonylrest gebunden. So gibt das Diazid (IV) mit ätherischer Anilinlösung in der Kälte nur ein Anilidazid (VI), das, wie wiederum aus dem Abbau mit Sicherheit hervorgeht, den Anilinrest in der aliphatischen Seitenkette enthält, und erst beim Eintragen des Diazids in überschüssiges Anilin entsteht das Dianilid (VII). Erhitzt man aber das Diazid mit Anilin in ätherischer Lösung, so bildet sich unter gleichzeitiger Umlagerung der zweiten Azidgruppe ein Anilidisocyanat, das natürlich sofort Anilin addiert und so einen Anilidharnstoff (VIII) liefert.

VI $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.NH.C_6H_5\\CO.N_3\end{cases}$ VII $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{cases}$

VIII $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.NH.C_6H_5\\NH.CO.NH.C_6H_5\end{cases}$

Das Anilidazid (VI) gibt beim Verkochen in alkoholischer Lösung unter Umlagerung ein Anilidurethan (IX), das sich mit ganz verdünnter Salzsäure zu einem Säureurethan (X) verseifen läßt, mit konz. Säure aber, wohl unter Zwischenbildung der frei nicht existenzfähigen o-Aminophenoxylessigsäure (XI), in deren schon auf anderem Wege dargestelltes Anhydrid (XII) übergeht; letzteres wird auch durch Hydrolyse des Anilidharnstoffs (VIII) erhalten.

IX $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.NH.C_6H_5\\NH.CO.OC_2H_5\end{cases}$ X $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.OH\\NH.CO.OC_2H_5\end{cases}$

XI $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.OH\\NH_2\end{cases}$ XII $C_6H_4\begin{cases}O\text{—}CH_2\\NH.CO\end{cases}$

Beim Verkochen des Diazids (IV) mit Alkoholen (Äthyl-, Methyl- und Benzylalkohol) tritt wenigstens teilweise Umlagerung auch in der aliphatischen Seitenkette ein unter Bildung der entsprechenden, allerdings nicht rein erhaltenen öligen Diurethane (XIII); daneben aber entsteht unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff wiederum o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid (XII). Die Hydrolyse der Diurethane (XIII) sollte o-Aminophenol und Formaldehyd neben Ammoniak liefern nach dem Schema:

XIII $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.NH.CO.OR\\NH.CO.OR\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} + CH_2O + NH_3$

Da aber Formaldehyd nach den Untersuchungen von Baekeland[1]) und anderer Autoren mit Phenolen in Gegenwart von Säuren sich zu Phenolharzen, Bakelit, kondensiert, entsteht auch in obigem Falle sekundär durch Kondensation des zunächst gebildeten o-Aminophenols mit Formaldehyd ein harziges Produkt, das sich nicht näher charakterisieren ließ. In der Tat wurde ein Harz von ganz ähnlichen Eigenschaften auch beim

[1]) Z. f. angew. Chem. **26**, I, 473 (1913).

Erhitzen von fertigem o-Aminophenol, Formaldehyd und Salzsäure erhalten.

Bei dem Esterazid (III) ist die Azidgruppe in der aliphatischen Seitenkette, wie beim Diazid (IV), wieder leicht durch einen anderen Rest ersetzbar, spaltet aber nur schwer unter Umlagerung Stickstoff ab. So entsteht selbst bei mehrstündigem Kochen des Esterazids in ätherischer Lösung kein Esterisocyanat (XIV), dieses wird vielmehr erst mit höher siedenden Lösungsmitteln, wie Benzol, erhalten und wurde in Form seines Anilinadditionsproduktes (XV) analysiert. Letzteres gibt bei der Hydrolyse mit Salzsäure neben Chlorammon und salzsaurem Anilin wiederum einen harzartigen Körper.

XIV $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.N{:}CO\\CO.OC_2H_5\end{cases}$ XV $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}$

Das Esterazid (III) liefert beim Verkochen mit Alkohol ein öliges Esterurethan (XVI), das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr neben Chlorammon abermals ein Harz ergab.

Der Verlauf dieser Hydrolyse gibt zugleich einwandfrei Aufschluß über die Stellung des Hydrazinrestes im Esterhydrazid (I). Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

I $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.NH.NH_2\\CO.OC_2H_5\end{cases}$ → III $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.N_3\\CO.OC_2H_5\end{cases}$

→ XVI $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.NH.CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}$

→ Harz aus $\left(C_6H_4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + CH_2O\right) + NH_3$

Käme dagegen dem Esterhydrazid die isomere Formel zu, so dürfte beim Abbau mittels der Azidreaktion kein Ammoniak, sondern o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid (XII) entstehen nach dem Schema:

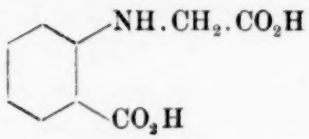
$C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.OC_2H_5\\CO.NH.NH_2\end{cases}$ → $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.OC_2H_5\\CO.N_3\end{cases}$

→ $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.OC_2H_5\\NH.CO.OC_2H_5\end{cases}$ → $C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.OH\\NH_2\end{cases}$

→ XII $C_6H_4\begin{cases}O—CH_2\\NH.CO\end{cases}$

Nimmt man die Analogie im Verhalten der Azidogruppen im Esterazid (III) und in der aliphatischen Seitenkette des Diazids (IV) hinzu, so ist kein Zweifel darüber möglich, daß dem Esterhydrazid tatsächlich Formel I zukommt.

Auf meine Veranlassung hat dann Herr Rudolf Fingado im hiesigen Institut die Phenylglycin-o-carbonsäure,



die sich von der Salicylessigsäure durch Austausch des Ätheraauerstoffatoms gegen die Imidogruppe ableitet, nach gleicher Richtung hin untersucht. Schon Vorländer hat mit seinen Mitarbeitern v. Schilling[1]) und Weissbrenner[2]) in einer Reihe interessanter Arbeiten über die Phenylglycin-o-carbonsäure gezeigt, daß die beiden Carboxyle in ihrer Reaktionsfähigkeit bei der Zersetzung der Säure, ihrer Esterifizierung, bei der Verseifung der Ester und der Einwirkung von Ammoniak und Anilin sich auffallend voneinander unterscheiden.

Ganz ähnliche Beobachtungen über die Ungleichwertigkeit der beiden Carboxyle machte nunmehr auch Herr Fingado bei der Darstellung der Hydrazide und Azide der Phenylglycin-o-carbonsäure. So erhält man aus dem Diäthylester mit Hydrazinhydrat je nach den Bedingungen entweder das Esterhydrazid (XVII) oder das Dihydrazid (XVIII). Daß dem Esterhydrazid tatsächlich Formel XVII zukommt, wird durch die Überführung in das Esterazid (XIX) und dessen Umwandlung in ein Esteranilid (XXI) bewiesen; denn letzteres war identisch mit dem von Vorländer und Weissbrenner[3]) aus dem Diäthylester und Anilin dargestellten Körper. Das Dihydrazid (XVIII) liefert mit salpetriger Säure ein Diazid (XX); daneben scheint auch ein in Wasser und Äther merkwürdigerweise leicht lösliches sekundäres Dihydrazid zu entstehen.

XVII $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.CO.NH.NH_2\\CO.OC_2H_5\end{cases}$ XVIII $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{cases}$

[1]) Ber. **33**, 553 (1900); Ann. Chem. **301**, 351 (1898).
[2]) Ber. **33**, 555 (1900).
[3]) Ebenda S. 555.

XIX $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.CO.N_3\\CO.OC_2H_5\end{cases}$ XX $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.CO.N_3\\CO.N_3\end{cases}$

XXI $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.CO.NH.C_6H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}$

Beim Verkochen des Diazids (XX) setzen sich je nach der Wahl des Lösungsmittels entweder nur die eine oder beide Azidgruppen um. So entsteht nach dem Kochen in Äther auf Zusatz von Benzylalkohol ein Benzylurethanazid (XXII), das so beständig ist, daß es sich sogar aus Alkohol unzersetzt umkrystallisieren läßt, nach dem Verkochen des Diazids in Chloroform oder Benzol dagegen wird infolge Umlagerung beider Azidgruppen auf Zugabe von Benzylalkohol zwar nicht das erwartete Dibenzylurethan, sondern wahrscheinlich unter dem Einfluß von Spuren von Wasser ein Diphenylharnstoffdibenzylurethan (XXIII) erhalten.

XXII $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.NH.CO.OCH_2.C_6H_5\\CO.N_3\end{cases}$

XXIII $CO\begin{cases}NH.C_6H_4.NH.CH_2.NH.CO.OCH_2.C_6H_5\\NH.C_6H_4.NH.CH_2.NH.CO.OCH_2.C_6H_5\end{cases}$

Mit Anilin in ätherischer Lösung gibt das Diazid (XX) zunächst wieder unter Umlagerung der einen Azidgruppe in der aliphatischen Seitenkette ein Phenylharnstoffazid (XXIV), das beim Kochen mit Alkohol wohl unter dem Einfluß vorhandenen Wassers in einen Diphenylharnstoff (XXV) übergeht, bei längerer Einwirkung dagegen unter Umlagerung beider Azidgruppen einen weiteren Diphenylharnstoff (XXVI), welch letzterer auch aus dem Diazid durch Verkochen in Benzol und Anlagerung von Anilin an das zunächst gebildete ölige Diisocyanat erhalten wird. p-Toluidin wirkt auf das Diazid in ätherischer Lösung in etwas anderer Weise ein, indem sich wieder die eine Azidgruppe umlagert, gleichzeitig aber auch die andere gegen den p-Toluidinrest ausgetauscht wird; man erhält so ein Harnstoff-p-toluidid (XXVII), das in zwei verschiedenen Krystallformen auftritt.

XXIV $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5\\CO.N_3\end{cases}$

XXV $CO\begin{cases}NH.C_6H_4.NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5\\NH.C_6H_4.NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5\end{cases}$

XXVI $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5\\NH.CO.NH.C_6H_5\end{cases}$

XXVII $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3\\CO.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}$

Beim Kochen mit Alkohol geht das Diazid (XX) in ein öliges Diurethan (XXVIII) über, das bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure o-Phenylendiamin, Formaldehyd und Ammoniak bzw. Chlorammon liefern sollte nach dem Schema:

XXVIII $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.NH.CO.OC_2H_5\\NH.CO.OC_2H_5\end{cases} \longrightarrow C_6H_4\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + CH_2O + NH_3$

Neben Chlorammon erhält man aber nur ein harziges Produkt, das vermutlich sekundär aus o-Phenylendiamin und Formaldehyd unter der Einwirkung der Salzsäure entsteht; teilweise wird das o-Diamin unter Abspaltung der Aminogruppen auch in Brenzcatechin[1]) übergehen, das gleichfalls mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren ein harziges Kondensationsprodukt liefern dürfte. Einen entsprechenden Verlauf nimmt auch die Spaltung des Diphenylharnstoffs (XXVI) mit konz. Salzsäure.

Außer dem Esterhydrazid (XVII) und dem Dihydrazid (XVIII) der Phenylglycin-o-carbonsäure wurde endlich auch noch ein sekundäres Esterhydrazid (XXIX) erhalten; dieses entsteht bei längerem Erhitzen von 2 Mol. Diäthylester mit 1 Mol. Hydrazinhydrat.

XXIX $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.NH\\CO.OC_2H_5\end{cases}\quad\quad\begin{matrix}\\C_2H_5O.CO\end{matrix}\Big\rangle C_6H_4$

Das aus dem Esterazid (XIX) durch Kochen mit Alkohol erhaltene Esterurethan (XXX) sollte bei der Hydrolyse o-Aminobenzoesäure liefern; aber auch hier entstand neben Chlorammon nur ein harziges Produkt, offenbar durch Kondensation der

[1]) Vgl. J. Meyer, Ber. 30, 2569 (1897).

o-Aminobenzoesäure mit dem gleichzeitig gebildeten Formaldehyd. Bei vorsichtigem Erwärmen des Esterhydrazids (XVII) mit verdünnter Natronlauge wird nur die Estergruppe verseift; nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure fällt die zugehörige, schön krystallisierende Hydrazidsäure (XXXI) aus.

XXX $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.NH.CO.OC_2H_5\\CO.OC_2H_5\end{cases}$

XXXI $C_6H_4\begin{cases}NH.CH_2.CO.NH.NH_2\\CO.OH\end{cases}$

Beschreibung der Versuche

I. Hydrazide und Azide der Salicylessigsäure

(Bearbeitet von **Karl Moll**[1])

Die erforderliche Salicylessigsäure wurde nach dem Verfahren von R. Meyer und Duczmal[2]) durch Einwirkung von Natriumsalicylat auf monochloressigsaures Natrium in konzentriert alkalischer Lösung gewonnen und in den Diäthylester übergeführt. Für nachstehende Versuche wurden etwa 450 g Salicylessigsäurediäthylester verbraucht.

Phenyläther-glykolsäure-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester (I)
(Salicylessigsäureäthylesterhydrazid)

In 20 g Salicylessigsäurediäthylester werden in kleinen Anteilen 8 g Hydrazinhydrat eingetragen. Die Zugabe von neuem Hydrazin erfolgt erst, nachdem sich der erste Anteil in dem Ester klar gelöst hat. Die Mischung erwärmt sich hierbei sehr stark. Ist alles Hydrazin zugegeben, so beginnt die Ausscheidung des Esterhydrazids, die rasch zum völligen Erstarren des Gemisches führt. Der Krystallkuchen wird mit wenig Alkohol verrieben, abgesaugt und mehrmals mit Alkohol

[1]) Vgl. Karl Friedrich August Moll, „Über die Salicyloessigsäure in ihrem Verhalten gegen die Curtiussche Azidumlagerung". Inaug.-Diss. Heidelberg 1925. Druck von Klohe und Silber.

[2]) Ber. **46**, 3370 (1913).

gewaschen. Das reinweiße Rohprodukt schmilzt bei 222°. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man kurze, anisotrope Säulen, welche denselben Schmelzpunkt wie das Rohprodukt zeigen. In heißem Wasser ist das Esterhydrazid schwer löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in Blättchen ab, in Äther ist es unlöslich.

0,2526 g gaben 27,0 ccm N bei 22° und 760 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4N_2$ (238):		Gefunden:
N	11,76	11,89 %

Hydrochlorid. 2 g Esterhydrazid werden in 20 ccm Alkohol aufgeschlämmt und unter Kühlung tropfenweise mit trockner ätherischer Salzsäure versetzt. Anfangs löst sich die Substanz klar auf, dann fällt das Hydrochlorid in feinen Blättchen aus. Diese werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Spielend löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmp. 175°.

0,1196 g gaben 0,0647 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_4N_2Cl$ (275):		Gefunden:
Cl	12,90	13,38 %

Benzalverbindung. 1,1 g Esterhydrazid werden in wenig Alkohol gelöst, mit 0,5 g Benzaldehyd versetzt und schwach erwärmt. Beim Erkalten und mehrstündigem Stehen scheidet sich die Benzalverbindung in langen, haarförmigen, anisotropen Krystallen ab. Sie werden abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Äther. Schmp. 133°.

0,1076 g gaben 0,2618 g CO_2 und 0,0546 g H_2O.
0,1384 g „ 10,6 ccm N bei 13° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_2$ (326):		Gefunden:
C	66,25	66,38 %
H	5,56	5,68 „
N	8,59	8,91 „

Acetonverbindung. Das Esterhydrazid wird in der Kälte in Aceton gelöst. Nach einigem Stehen wird mit der doppelten Menge Wasser versetzt. Die Mischung trübt sich und erstarrt bei weiterem Stehen zu einem Krystallbrei. Nach dem Absaugen wird das Produkt in wenig Alkohol gelöst und mit der mehrfachen Menge Wasser versetzt, worauf die Aceton-

verbindung allmählich in langen, spießigen Krystallen ausfällt. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Schmp. 107°.

0,1072 g gaben 9,7 ccm N bei 16° und 746 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4N_2$ (278):		Gefunden:
N	10,08	10,24 %

Phenyläther-glykolsäure-o-carbonsäure-dihydrazid(II) (Salicylessigsäuredihydrazid)

25 g Salicylessigsäurediäthylester werden langsam mit 20 g Hydrazinhydrat versetzt. Unter starkem Erwärmen mischen sich beide Flüssigkeiten und erstarren unter Bildung des Esterhydrazids. Darauf wird das Gemisch noch 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem festen Krystallkuchen des Dihydrazids. Es wird abgepreßt und aus verdünntem Alkohol unter Zugabe eines Tropfens Hydrazinhydrat umkrystallisiert. Weiße, anisotrope Nadeln mit gerader Auslöschung. Schmp. 172°. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser und in Äther schwer löslich. Die Ausbeute betrug 95% der Theorie.

0,2458 g gaben 0,4359 g CO_2 und 0,1190 g H_2O.
0,2106 g „ 46,0 ccm N bei 17,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3N_4$ (224,1):		Gefunden:
C	48,19	48,38 %
H	5,40	5,42 „
N	25,00	24,86 „

Dihydrochlorid. In eine Suspension von 2,5 g Dihydrazid in 30 ccm absolutem Alkohol wird unter Eiskühlung trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das sich bildende salzsaure Salz löst sich zuerst im Alkohol auf und fällt bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff in feinen Nadeln aus. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Schmp. 203° unter Zersetzung.

0,1986 g gaben 0,1924 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{14}O_3N_4Cl_2$ (297):		Gefunden:
Cl	23,87	23,97 %

Dibenzalverbindung. 1,1 g Dihydrazid werden in Wasser aufgeschlämmt und mit 1,1 g Benzaldehyd versetzt. Nach Zu-

gabe eines Tropfens konz. Salzsäure wird das Gemisch gut durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden hat sich die Benzalverbindung flockig abgeschieden. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in heißem absolutem Alkohol, aus dem sie in feinen, verfilzten Nadeln wiederkommt. Schmp. 207°.

0,1902 g gaben 23,2 ccm N bei 17,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{20}O_3N_4$ (400):		Gefunden:
N	14,00	13,88 %

Diacetonverbindung. 2,2 g Dihydrazid werden in der Kälte in 30 ccm Aceton gelöst. Beim Verdunsten des Acetons an der Luft scheiden sich zentimeterlange, dicksäulige Krystalle ab, die vollkommen klar sind. Sie sind in Alkohol und Aceton leicht löslich und fallen bei Zugabe von Wasser langsam wieder aus. Der Schmelzpunkt des frisch bereiteten Körpers liegt zwischen 87 und 91°. Diese Substanz stellt ein Additionsprodukt von 2 Mol. Aceton an 1 Mol. Dihydrazid dar, wie folgende Analyse zeigt:

0,1502 g gaben 21,0 ccm N bei 14° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_5N_4$ (340):		Gefunden:
N	16,46	16,10 %

Beim Aufbewahren an der Luft, schneller im Vakuum, werden die Krystalle trübe und verlieren an Gewicht. Nach 5tägigem Trocknen im Vakuum waren sie gewichtskonstant und zeigten den Schmp. 138°. Der Körper ist nunmehr in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, ausgenommen in absolutem Alkohol, aus welchem er umkrystallisiert werden kann. Er fällt dabei in winzigen Nadeln aus und besitzt nach der Analyse die Zusammensetzung der normalen Diacetonverbindung, die also sehr leicht aus dem zuerst erhaltenen Additionsprodukt unter Austritt von 2 Mol. Wasser entsteht.

0,1426 g gaben 0,3106 g CO_2 und 0,0885 g H_2O.
0,1371 g „ 21,0 ccm N bei 14° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_3N_4$ (304):		Gefunden:
C	59,24	59,42 %
H	6,63	6,94 „
N	18,43	18,40 „

Phenyläther-glykolsäure-o-carbonsäure-diazid (IV) (Salicylessigsäurediazid)

4,5 g Dihydrazid werden in verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung und dauerndem Umschütteln 2,8 g Natriumnitrit, in Wasser gelöst, tropfenweise zufließen gelassen. Hierbei scheidet sich das Diazid flockig-körnig ab. Es wird abgesaugt, nach kurzem Abpressen auf Ton in Äther gelöst, vom Unlöslichen abfiltriert und der Äther im Vakuum verdunstet. Das Diazid scheidet sich an der Gefäßwand in verkrusteten Nadeln ab. Schmp. 65°. Über den Schmelzpunkt erhitzt, verpufft es lebhaft. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. In heißem Chloroform tritt bereits Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Auch an der Luft zersetzt sich die Substanz rasch.

Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-carbonsäure-azid (VI)

Aus 5 g Dihydrazid frisch bereitetes Diazid wird auf Ton kurz abgepreßt, in 50 ccm Äther gelöst und nach dem Abfiltrieren des Unlöslichen die klare Lösung unter guter Eiskühlung mit einigen Kubikzentimetern Anilin versetzt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Krystallen, und nach einigen Stunden ist das ganze Gemisch zu einem Brei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Sie zeigen reinweiße Farbe, seidigen Glanz und haarförmige Ausbildung. Schmp. 105° unter Gasentwickwicklung. Verpufft, über den Schmelzpunkt erhitzt. In kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol ist das Anilidazid schwer löslich, beim Erhitzen damit zersetzt es sich unter Gasentwicklung.

0,0943 g gaben 16,0 ccm N bei 18° und 743 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3N_4$ (296):		Gefunden:
N	18,92	19,06 %

Phenyläther-glykolsäure-o-carbonsäure-dianilid (VII)

Aus 5 g Dihydrazid frisch bereitetes Diazid wird auf Ton kurz abgepreßt und in 10 ccm Anilin eingetragen. Das Azid löst sich zuerst auf; bald aber erstarrt das Gemisch und wird nun zur Aufnahme des überschüssigen Anilins mit Äther ver-

setzt. Beim Absaugen bleibt das Dianilid in weißen, seidigen Nadeln vom Schmp. 176° zurück. Die Krystalle sind anisotrop und löschen schief aus. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther und Chloroform, wenig löslich in kaltem Alkohol, gut in heißem.

0,1228 g gaben 9,0 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3N_2$ (346):		Gefunden:
N	8,09	8,31 %

Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-phenylharnstoff (VIII)

I. Darstellung. Diazid aus 5 g Dihydrazid wird in Äther gelöst und mit 1,9 g Anilin 5 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Gasentwicklung scheidet sich ein unlöslicher Körper ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mehrmals mit Äther gewaschen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem absoluten Alkohol. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig erhält man feine, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 209°.

II. Darstellung. Aus 5 g Dihydrazid frisch bereitetes Diazid wird kurz auf Ton abgepreßt und darauf in kleinen Anteilen in fast zum Sieden erhitztes Anilin gegeben. Auf jedes Eintragen folgt stürmische Gasentwicklung. Man erhitzt schließlich noch, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nach dem Erkalten wird die gelatinöse Masse mit Äther angerieben und der ungelöste Anilidharnstoff abgesaugt.

0,1347 g gaben 0,3433 g CO_2 und 0,0663 g H_2O.
0,1111 g „ 11,5 ccm N bei 16° und 746 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_3N_3$ (361):		Gefunden:
C	69,84	69,53 %
H	5,31	5,51 „
N	11,65	11,79 „

Phenyläther-glykolsäure-anilid-o-carbaminsäureäthylester (IX)

2,5 g Anilidazid (VI) werden mit 50 ccm absolutem Alkohol 4 Stunden am Verdrängungsapparat zum Sieden erhitzt. Die Lösung erfolgt erst in der Wärme unter gleich-

zeitiger Gasentwicklung. Aufgefangen wurden 200 ccm Stickstoff. Nach dem Erkalten wird von einigen Flocken abfiltriert und stark eingeengt. Das Anilidurethan scheidet sich beim Erkalten in schönen, anisotropen Nadeln von gerader Auslöschung ab. Aus dem Filtrat kann eine weitere Menge durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden. Schmp. 140° nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol. Ausbeute 90%.

0,1273 g gaben 0,3024 g CO_2 und 0,0671 g H_2O.
0,1200 g „ 9,5 ccm N bei 13° und 762 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_4N_2$ (314):		Gefunden:
C	64,81	64,96 %
H	5,90	5,77 „
N	8,92	9,32 „

Phenyläther-glykolsäure-o-carbaminsäure-äthylester (X)

2,7 g des obigen Anilidurethanes werden mit viel 1prozent. Salzsäure zum Sieden erhitzt, heiß vom Ungelösten abfiltriert und der Rückstand wieder in derselben Weise behandelt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten große, dünne Blättchen ab. Bei raschem Abkühlen erscheint der Körper zuerst ölig. Er ist in Alkohol ziemlich löslich, weniger in Äther und wird aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 95°. Ausbeute 90%.

0,1126 g gaben 5,9 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_5N$ (239):		Gefunden:
N	5,86	6,07 %

o-Amino-phenyläther-glykolsäure-anhydrid (XII) (o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid)

2,4 g obigen Säureurethanes werden mit 4 ccm konz. Salzsäure im Einschlußrohr 4 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen zeigt das Rohr starken Druck. Der Inhalt bildet eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die reichlich mit Krystallen durchsetzt ist. Von diesen wird abgesaugt und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei nochmals eine geringe Menge desselben Körpers ausfällt. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol erhält man schöne, anisotrope Blättchen von schwach gelber Farbe. Schmp. 173°.

Nach dem Aufkochen der alkoholischen Lösung mit etwas Tierkohle wird die Substanz rein weiß.

0,1626 g gaben 13,5 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_2N$ (149):		Gefunden:
N	9,44	9,56 %

o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid wurde von Fritzsche[1]) und Thate[2]) bereits auf anderem Wege, durch Reduktion von o-Nitrophenylätherglykolsäure, dargestellt. Thate fand einen Schmelzpunkt von 166—167°, eine Angabe, die später von Jakobs und Heidelberger[3]) auf 173° verbessert wurde. Ein zum Vergleich nach Thate gewonnenes Präparat von o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid zeigte denselben Schmp. 173° und auch dasselbe Verhalten wie das obige.

Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Hydrolyse von Phenylätherglykolsäureanilid-o-phenylharnstoff (VIII). 2,5 g werden im Einschlußrohr mit 4 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach dem Öffnen enthält die Röhre eine braune Flüssigkeit, die auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wird. Der Rückstand wird zur Entfernung des salzsauren Anilins mit kaltem Wasser ausgezogen und das ungelöst bleibende o Aminophenoxylessigsäureanhydrid aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 173°.

Diurethane (XIII) aus Salicylessigsäure-diazid

Aus 4,5 g Dihydrazid frisch bereitetes Diazid wird kurz auf Ton abgepreßt, in 50 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst und die Lösung 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkohols bleibt ein zähes Öl zurück, aus dem sich beim Stehen o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid vom Schmp. 173° abscheidet. Das ölige Urethan mischt sich mit Alkohol und Äther. Eine Reinigung erwies sich als unmöglich.

Der Versuch wurde unter den gleichen Bedingungen wie der vorhergehende mit Methylalkohol durchgeführt. Neben

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 288 (1879).
[2]) Dies. Journ. [2] **29**, 178 (1884).
[3]) Am. Chem. Soc. **39**, 2190 (1917).

festem o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid wurde das Urethan als gelbes Öl erhalten.

Frisches Diazid aus 4,5 g Dihydrazid wurde nach kurzem Abpressen auf dem Tonteller in 50 ccm trockenem Äther gelöst und die klare Lösung 5 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde von einer Spur gebildeter Flocken abfiltriert und die Lösung nach Zugabe von 3 g Benzylalkohol weitere 2 Stunden erhitzt. Darauf wurde der Äther und der überschüssige Benzylalkohol im Vakuum abdestilliert. Es bleibt ein braunes, zähes Öl des Urethans zurück, das beim Versuche, es im Vakuum zu destillieren, sich dunkler färbte und verkohlte. Aus dem erhaltenen Öl schieden sich beim Stehen Krystalle von o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid ab.

Eine Lösung des Diazids aus 4,5 g Dihydrazid in 50 ccm gewöhnlichem Alkohol wurde nach Zugabe eines Tropfens Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dann wurde auf ein kleines Volumen eingeengt. Beim Erkalten schieden sich reichlich Krystalle von o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid aus. Die Ausbeute, berechnet auf angewandtes Hydrazid, betrug 65 % der Theorie.

Hydrolyse der drei Urethane. Die in den vorhergehenden Versuchen erhaltenen Öle wurden mit der 3fachen Menge konz. Salzsäure im Rohr während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck. Der Inhalt des Rohres bestand aus einer braunen Flüssigkeit, in welcher ein harziger Körper herumschwamm. Hiervon wurde abfiltriert und die stark salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt; es fiel o-Aminophenoxylessigsäureanhydrid aus, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 173° schmolz. Die klare wäßrige Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig absolutem Alkohol ausgezogen. Das zurückbleibende krystalline Chlorammon wurde zur Analyse aus wenig Wasser umkrystallisiert.

0,1363 g gaben 0,3652 g AgCl.

Berechnet für NH_4Cl (53):		Gefunden:
N	66,29	66,29 %

Aus dem im Rohre harzig abgeschiedenen Produkt konnte ein einheitlicher Körper nicht isoliert werden. Beim Erhitzen bläht sich das Harz auf, ohne jedoch zu schmelzen. Es ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Dieses Produkt verdankt seine Entstehung offenbar der Einwirkung von Formaldehyd auf o-Aminophenol in Gegenwart von Salzsäure.

Zum Vergleich wurden 0,5 g o-Aminophenol in 3 ccm konz. Salzsäure gelöst, mit 2 Tropfen Formaldehydlösung versetzt und das Gemisch im Einschlußrohr 3 Stunden auf 80° erhitzt. Nach dem Öffnen wurde der abgeschiedene harzartige Körper abgesaugt. Er ist in den gewöhnlichen Mitteln unlöslich. Beim Erhitzen über der Flamme bläht er sich etwas auf und verkohlt ohne zu schmelzen. Das salzsaure Filtrat des Rohrinhaltes hinterließ beim Eindampfen nur Spuren einer braunen Substanz.

Sek. Salicylessigsäure-äthyl-ester-hydrazid (V)

2,5 g primäres Esterhydrazid (I) wurden in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser auf ungefähr 150 ccm verdünnt, mit Äther überschichtet und unter Eiskühlung eine Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser zutropfen lassen. Dabei fiel an der Grenze zwischen Äther und wäßriger Lösung das sekundäre Esterhydrazid in Flocken aus und blieb beim Durchsaugen beider Flüssigkeiten auf dem Filter zurück. Die Substanz wurde mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 167°. Weiße, anisotrope Nadeln mit schiefer Auslöschung. Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol, gut in heißem. Ausbeute: 80%.

I. 0,1728 g gaben 0,3776 g CO_2 und 0,0877 g H_2O.
II. 0,1307 g „ 7,3 ccm N bei 15° und 754 mm.
0,1256 g „ 7,1 ccm N „ 12° „ 756 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_8N_2$ (444):		Gefunden: I.	II.
C	59,44	59,62	— %
H	5,44	5,68	— „
N	6,31	6,46	6,64 „

Hydrolyse. 2,23 g sek. Esterhydrazid wurden mit 20 ccm verdünnter Salzsäure 4 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten

wurde von der abgeschiedenen Salicylessigsäure abfiltriert und eingeengt. Die sich dabei noch abscheidende Säure ward mit der ersten Menge vereinigt und nach gutem Trocknen gewogen. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und das Hydrazin mit Benzaldehyd als Benzaldazin bestimmt.

Berechnet für Salicylessigsäure: 1,96 g. Gefunden: 1,86 g.
Berechnet für Benzaldazin: 1,04 g. Gefunden: 0,57 g.

Phenyläther-glykolsäure-azid-o-carbonsäure-äthylester (III)

Die mit Wasser verdünnte Lösung von 5 g primärem Esterhydrazid in verdünnter Salzsäure wird tropfenweise in eine Lösung von 10 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser gegeben. Bereits nach den ersten Tropfen trübt sich die Nitritlösung; bei weiterer Zugabe scheidet sich das Esterazid in kleinen Öltröpfchen ab, welche nach einigem Stehen erstarren. Es wird abgesaugt, gut mit eiskaltem Wasser gewaschen, hierauf in Äther gelöst und der Äther im Vakuum verdampft. Man erhält so schwach gelbgefärbte, tafelige Krystalle, die sich an der Luft allmählich zersetzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Schmp. 43°. Über den Schmelzpunkt erhitzt, verpufft die Substanz lebhaft.

Einwirkung von Anilin. 2,5 g Esterazid werden in Äther gelöst und 0,9 g Anilin hinzugefügt. Die Lösung wird kurz zum Sieden erhitzt und darauf der Äther verdampft. Der Rückstand wird mit Alkohol aufgenommen und in der Siedehitze mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich Phenylätherglykolsäureanilido-carbonsäureäthylester in langen, gelbgefärbten, spießigen Krystallen ab. Sie zeigen geringe Doppelbrechung und löschen gerade aus. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt das Esteranilid bei 93°. Ausbeute 75°.

0,1092 g gaben 0,2737 g CO_2 und 0,0541 g H_2O.
0,1342 g „ 5,9 ccm N bei 19° und 745 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_4N$ (299):		Gefunden:
C	68,26	68,37 %
H	5,73	5,54 „
N	4,69	4,93 „

Verhalten beim Kochen in Äther. 2,5 g Esterazid wurden in 50 ccm trockenem Äther gelöst und 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die erwartete Gasentwicklung blieb aus. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein gelbbraunes Öl zurück, das auch in Eis nicht erstarrte. Es bestand zum größten Teil aus unverändertem Azid. Mit Anilin versetzt, trat unter starker Erwärmung lebhafte Entwicklung von Stickstoffwasserstoff ein Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 93°. Der erhaltene Körper ist identisch mit dem oben beschriebenen Esteranilid.

Phenyläther-oxymethyl-carbaminsäure-o-carbonsäure-diäthylester (XVI)

2,5 g Esterazid wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und am Verdrängungsapparat 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Gasentwicklung war nach 3 Stunden beendet. Nachdem noch eine Stunde weiter gekocht war, wurde der Alkohol verdampft. Das zurückbleibende Esterurethan ist ein gelbgefärbtes Öl, das sich mit Alkohol und Äther mischt, in Wasser aber unlöslich ist. Es kann auch im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden.

Hydrolyse. Obiges Esterurethan wurde mit der doppelten Menge konzentrierter Salzsäure 6 Stunden im Rohr auf 95° erhitzt. Nach dem Öffnen entwich starker Druck. Der Inhalt des Rohres bestand aus zwei Schichten, einem zähflüssigen Harz, das an der Luft völlig erstarrte, und der salzsauren Lösung, die beim Eindampfen einen krystallinen Rückstand von Chlorammon hinterließ, der bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,0824 g gaben 0,2198 g AgCl.

Berechnet für NH_4Cl (53,5):		Gefunden:
Cl	66,29	65,99 %

Aus dem harzigen Produkt ließ sich ein einheitlicher Körper nicht isolieren.

Phenyläther-oxymethyl-isocyanat-o-carbonsäure-äthylester (XIV)

Eine Lösung von 2,5 g Esterazid in 50 ccm trockenem Benzol wurde 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Unter Stickstoffentwicklung färbte sich die Lösung gelbbraun. Erhalten wurden 240 ccm Stickstoff. Nach dem Erkalten wurde von einigen schwerlöslichen Flocken abgetrennt und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Das erwartete Esterisocyanat blieb als braunes, dickes Öl zurück, das nicht unzersetzt destillierte.

Phenyläther-oxymethyl-phenylharnstoff-o-carbonsäure-äthylester (XV)

Obiges Esterisocyanat wurde mit Anilin versetzt. Unter starker Erwärmung färbte sich das Öl tiefbraun. Gasentwicklung trat nicht auf. Nach weiterem 2 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. Der erstarrte Rückstand wurde abgesaugt und mit Äther und Alkohol gut gewaschen. Der so erhaltene Esterharnstoff bildet beim Zerreiben ein feinkrystallines Pulver, das gelb gefärbt und in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist. Nur in heißem Eisessig löst es sich und fällt daraus beim Verdünnen mit Wasser flockig aus. Schmp. 204°.

0,1147 g gaben 0,2746 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.
0,1764 g „ 13,9 ccm N bei 19° und 747 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_4N_2$ (314):		Gefunden:
C	65,00	65,31 %
H	5,77	5,54 „
N	8,92	8,84 „

Hydrolyse. Die Substanz wurde mit der dreifachen Menge konz. Salzsäure im Einschlußrohr 4 Stunden auf 110° erhitzt und nach dem Öffnen das gebildete Harz abfiltriert. Aus der salzsauren Lösung schieden sich beim Eindampfen braungefärbte Krystalle ab. Diese wurden abgesaugt und mit wenig heißem absoluten Alkohol salzsaures Anilin ausgezogen; Chlorammon blieb ungelöst zurück. Aus dem alkoholischen Filtrat schieden sich mit wäßrigem Alkali Tröpfchen von Anilin ab, das an seinen typischen Reaktionen erkannt wurde.

II. Hydrazide und Azide der Phenylglycin-o-carbonsäure

(Bearbeitet von **Rudolf Fingado** [1])

Phenylglycin-o-carbonsäure-dihydrazid (XVIII)

Die nötige Phenylglycin-o-carbonsäure wurde anfangs nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[2]) durch Kochen entsprechender Mengen Anthranilsäure und Monochloressigsäure in viel Wasser erhalten. Die Säure wurde darauf nach den Angaben von Vorländer und v. Schilling[3]) in den Diäthylester umgewandelt. Da die weitere Durchführung der Arbeit größere Mengen erforderte, haben später die Höchster Farbwerke in dankenswerter Weise fertigen Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester zur Verfügung gestellt.

Zur Überführung in Phenylglycin-o-carbonsäuredihydrazid werden 20 g Diäthylester (1 Mol.) vom Schmp. 76° mit 10 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) in einem Kolben mit eingeschliffenem Rükflußkühler zusammengebracht. In der Kälte findet keinerlei Einwirkung statt. Erwärmt man aber auf dem Wasserbad, so schmilzt der Ester und es bilden sich zunächst zwei Schichten von geschmolzenem Ester und Hydrazinhydrat. Nach 7—8 stündigem Erhitzen wird die jetzt homogene Flüssigkeit in eine Porzellanschale gegossen, worin sie beim Erkalten zu einem Krystallkuchen erstarrt. Durch Abpressen auf Ton wird das überschüssige Hydrazinhydrat und der gebildete Alkohol entfernt und das so erhaltene Rohprodukt durch einmaliges Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol gereinigt. Ausbeute etwa 90% der Theorie.

Die Substanz bildet farblose, langprismatische Krystalle mit gerader Auslöschung und mäßiger Doppelbrechung. Schmp. 161°. Löst sich in heißem Alkohol sehr leicht, in Wasser sehr wenig und in Äther, Benzol und Ligroin über-

---

[1]) Vgl. Rudolf Fingado, „Über die Phenylglycin-o-carbonsäure in ihrem Verhalten gegen die Curtiussche Azidumlagerung". Inaug. Diss. Heidelberg, 1926. Druck von G. Otto, Heppenheim (Bergstr.).

[2]) D.R.P. 56273.

[3]) Ann. Chem. **301**, 349 (1898).

haupt nicht. Die alkoholische Lösung fluoresziert im Gegensatz zu der des Diäthylesters nicht mehr.

0,1437 g gaben 0,2555 g CO_2 und 0,0750 g H_2O.
0,0996 g „ 28,5 ccm N bei 25° und 747 mm.

Berechnet für $C_9H_{13}O_2N_5$ (223,2):		Gefunden:
C	48,38	48,50 %
H	5,82	5,84 „
N	31,38	31,20 „

Dihydrochlorid. Reines Dihydrazid wird in einer Reibschale so lange vorsichtig tropfenweise mit konz. Salzsäure verrieben, bis der Geruch nach Chlorwasserstoff bestehen bleibt. Der weiße, feste Kuchen wird auf Ton abgepreßt und kann unmittelbar zur Darstellung des Azids verwandt werden. Zur Analyse wurde das Rohprodukt in wenig konz. Salzsäure durch Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen das Salz durch Zusatz der 6—8 fachen Menge absoluten Alkohols als weißes Pulver wieder gefällt. Schmp. 201°. In Wasser spielend löslich.

0,1782 g gaben 0,1680 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{15}O_2N_5Cl_2$ (296,1):		Gefunden:
Cl	23,94	23,32 %

Dipikrat. Eine heiß gesättigte Lösung des Dihydrazids in Alkohol und eine heiß gesättigte wäßrige Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure werden zusammengegeben. Das Pikrat scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus und schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 185°. Lanzettförmige, optisch zweiachsige Blättchen von orangeroter Farbe. Die eine optische Achse tritt senkrecht zu der Blättchenebene aus.

0,0974 g gaben 19,1 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{19}O_{16}N_{11}$ (681,3):		Gefunden:
N	22,62	22,31 %

Dibenzalverbindung. Eine alkoholische Lösung des Dihydrazids wird mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Nach kurzer Zeit fällt das Kondensationsprodukt in Flocken aus, die nur sehr schwer aus Alkohol umkrystallisiert werden können. Feine, weiße Nädelchen mit gerader

Auslöschung. Schmp. 253°. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

0,1245 g gaben 0,3158 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.
0,0985 g „ 15,1 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2N_5$ (399,2):		Gefunden:
C	68,98	69,20 %
H	5,26	5,01 „
N	17,54	17,29 „

Diacetonverbindung. Das Dihydrazid löst sich beim Kochen mit überschüssigem Aceton auf, dann erstarrt plötzlich die ganze Flüssigkeit zu einem krystallinen Brei. Die Substanz ist fast in allen Lösungsmitteln leicht löslich und wird am besten aus Aceton umkrystallisiert. Lange Nädelchen mit schiefer Auslöschung. Schmp. 205°.

0,0995 g gaben 20,7 ccm N bei 23° und 755 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{21}O_2N_5$ (303,2):		Gefunden:
N	23,11	23,17 %

Phenylglycin-o-carbonsäure-diazid (XX)

In eine Lösung von 10 g salzsaurem Phenylglycin-o-carbonsäuredihydrazid in etwa 100 ccm Wasser läßt man unter Kühlung mit Eis auf 0° eine konz. Lösung von 4,8 g Natriumnitrit langsam eintropfen. Dabei fällt das Diazid als gelbliche Wolke aus, während gleichzeitig deutlicher Geruch nach Stickstoffwasserstoff auftritt. Das festgewordene Produkt wird abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Hellgelbes Pulver, das bei 56° schmilzt und dabei gleichzeitig sehr lebhaft verpufft. Ausbeute: 75—80 %.

0,0518 g gaben 18,3 ccm N bei 26° und 748 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_7$ (245,2):		Gefunden:
N	40,00	38,37 %

Da die aliphatische Azidogruppe schon bei gewöhnlicher Temperatur sich sofort zersetzt, wurde für die folgenden Reaktionen von der Darstellung des festen Azids abgesehen, die Lösung des salzsauren Dihydrazids vor dem Eintragen des Nitrits mit Äther überschichtet und das sich bildende Azid sofort darin aufgenommen. Die bräunlich gefärbte ätherische

Lösung wurde mit gekühlter Sodalösung und darauf zweimal mit Eiswasser gewaschen. Dann wurde unter Eiskühlung 8 Stunden mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Die ätherische Lösung entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Stickstoff.

Phenylamino-methyl-äthylurethan-o-carbaminsäureäthylester (XXVIII)

Die getrocknete ätherische Lösung des Diazids (aus 10 g salzsaurem Dihydrazid) wurde mit 60 ccm absolutem Alkohol versetzt, im Verdrängungsapparat zuerst der Äther vorsichtig abdestilliert und dann so lange gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. Erhalten 1300 ccm Stickstoff, berechnet 1500 ccm. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols auf dem Wasserbad blieb ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl zurück, das in einer Kältemischung nicht erstarrte und auch im Vakuum nicht unzersetzt destilliert werden konnte.

Hydrolyse. Das aus 6 g salzsaurem Dihydrazid erhaltene ölige Diurethan wird im Einschlußrohr mit etwa der 5 fachen Menge konz. Salzsäure 8 Stunden lang auf 110—120° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entweicht Kohlendioxyd mit starkem Druck. Die Bombenflüssigkeit ist braun gefärbt, in ihr schwimmt ein braunschwarzer Körper von harziger Beschaffenheit. Auf dem Boden liegen schöne oktaedrische Krystalle von salzsaurem Hydrazin.[1]) Die salzsaure Lösung wird von den Krystallen abgegossen und mit Wasser verdünnt, wobei sich das Harz noch vermehrt. Ein Teil des Harzes ist in Alkohol löslich, scheidet sich daraus aber immer wieder nur harzig aus, so daß auf seine weitere Untersuchung verzichtet werden mußte. Nach dem Abfiltrieren des Harzes wird das salzsaure Filtrat eingedampft; der Rückstand war Chlorammmon.

---

[1]) Die Bildung von Hydrazin kann nur darauf beruhen, daß bei der Darstellung des Diazids auch etwas sekundäres Hydrazid entsteht, das mit dem Diazid in den Äther übergeht und so auch in dem Diurethan sich findet. Dafür spricht auch der deutliche Geruch nach Stickstoffwasserstoff bei der Darstellung des Diazids (s. S. 128).

Phenylamino-methyl-benzylurethan-o-carbonsäureazid (XXII)

Die gut getrocknete ätherische Diazidlösung wird im Verdrängungsapparat mit Äther verkocht. Nach dem Aufhören der Stickstoffentwicklung wird die berechnete Menge Benzylalkohol zugegeben und nochmals 2 Stunden gekocht. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein braunes Öl zurück, welches nach etwa zweitägigem Stehen teilweise erstarrte. Durch Abpressen auf Ton werden die Krystalle von dem anhaftenden Öl befreit und vorsichtig aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Gibt man nach dem Verkochen des Diazids in Äther die doppelte Menge Benzylalkohol zu, so erhält man denselben Körper, nur in noch geringerer Ausbeute, da er noch schwerer aus dem Öl auskrystallisiert.

Phenylaminomethylbenzylurethan-o-carbonsäureazid bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne, gelbe, seidenglänzende Nadeln mit gerader Auslöschung, die bei 112° schmelzen. Verpufft auf dem Spatel, doch bedeutend schwächer als das Diazid. Wird beim Umkrystallisieren des Rohproduktes der Alkohol bis zum Sieden erhitzt, so tritt lebhafte Gasentwicklung ein unter gleichzeitiger Braunfärbung, und beim Verdampfen des Alkohols bleibt nur ein dunkelgefärbtes Öl zurück. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Aus 6 g salzsaurem Dihydrazid wurden nur etwa 0,25 g reine Substanz erhalten.

0,0516 g gaben 9,6 ccm N bei 16° und 764 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_5$ (325,2):		Gefunden:
N	21,54	21,70 %

Diphenyl-harnstoff-di-o-amino-methyl-benzylurethan (XXIII)

Die getrocknete ätherische Lösung des Diazids (aus 10 g salzsaurem Dihydrazid) wird mit über Chlorcalcium entwässertem Chloroform versetzt und der Äther abdestilliert. Die Chloroformlösung wird 4—5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, dann die für das Dibenzylurethan berechnete Menge Benzylalkohol zugegeben und nochmals $^1/_2$ Stunde erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms bleibt ein dunkelbraun gefärbtes Öl zurück, aus dem sich bald in reichlicher Menge Krystalle des Harnstoffdiurethans ausscheiden. Diese werden durch Ab-

pressen auf Ton von dem Öl befreit. Den gleichen Körper erhält man auch, wenn man den Benzylalkohol vor dem Verkochen zugibt. Die Substanz ist spielend löslich in Alkohol und bildet, aus etwa 30 prozent. Alkohol umkrystallisiert, Blättchen mit gerader Auslöschung. Optisch zweiachsig, die eine Achse tritt schräg aus. Die Achsenebene steht senkrecht zur Längsrichtung. Die Doppelbrechung ist gering. Schmp. 195° unter Zersetzung.

I. 0,1548 g gaben 0,3708 g CO_2 und 0,0809 g H_2O.
II. 0,0983 g „ 12,8 ccm N bei 14° und 748 mm.
0,0988 g „ 13,6 ccm N bei 28,5° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{31}H_{32}O_5N_6$ (568):	Gefunden: I.	II.
C	65,09	65,34	— %
H	5,63	5,84	— „
N	14,79	14,96	14,82 „

Phenyl-methyl-anilino-harnstoff-o-carbonsäureazid (XXIV)

Eine frisch bereitete ätherische Diazidlösung wird nach kurzem Waschen mit Sodalösung und Eiswasser und, ohne vorher zu trocknen, mit Anilin im Überschuß versetzt. Nach etwa eintägigem Stehen bei 0° scheidet sich eine gelbe, krystalline Masse ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Auf dem Spatel verpuffen die Kryställchen in der Flamme sehr lebhaft. Aus 60° warmem Alkohol wird der Azidharnstoff in gelben Nadeln erhalten, die bei 156° verpuffen, ohne vorher zu schmelzen. Unter dem Mikroskop zeigt er sich in verfilzten, schief auslöschenden Nadeln mit deutlichem Pleochroismus zwischen gelb und weiß. Ausbeute sehr gering. Bei der Analyse erwies sich das Rohprodukt als nicht rein. In den aus Alkohol auskrystallisierten Nadeln ist wohl die Azidgruppe schon etwas verkocht.

Diphenyl-harnstoff-di-o-amino-methyl-phenylharnstoff (XXV)

Obiger Azidharnstoff wird am Rückflußkühler 2 Stunden mit absolutem Alkohol gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Lösung große, wasserklare Blättchen aus, die bei 232° schmelzen. Die Krystalle sind rhombisch mit gerader Auslöschung. Senkrecht zum Blättchen tritt die spitze Bisektrix

aus. Die Achsenebene liegt quer zur Längsrichtung. Optisch positiv. Sehr häufig zeigen sich sternförmige Drillinge.

I. 3,400 mg gaben 0,5978 ccm N bei 24° und 753 mm.
II. 4,116 mg „ 0,7085 ccm N bei 24° „ 754 mm.

	Berechnet für $C_{29}H_{30}O_3N_8$ (538):	Gefunden: I.	II.
N	20,82	19,49	19,62 %

Von verdünnter Salzsäure wird die Substanz selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, wohl aber von heißer, konz. Salzsäure.

Phenyl-methyl-anilino-harnstoff-o-carbonsäure-anilid (XXVI)

1. Darstellung. Die bei der Darstellung des Azidharnstoffs abfiltrierte ätherische Lösung läßt man abermals einen Tag bei 0° oder bei Zimmertemperatur stehen. Es scheidet sich wiederum eine gelbe Krystallmasse ab, die abgesaugt und vom anhaftenden Anilin mit Äther befreit wird. Ausbeute etwa 60 %. Durch Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol erhält man farblose, schön ausgebildete Nadeln vom Schmp. 182°. Sie zeigen schiefe Auslöschung. Beim längeren Aufbewahren färben sie sich schwach gelblich.

0,0980 g gaben 16,1 ccm N bei 22° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{21}O_2N_5$ (375,2):	Gefunden:
N	18,67	18,35 %

2. Darstellung. Eine gut getrocknete ätherische Diazidlösung wird mit wasserfreiem Benzol einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nachdem eine geringe Menge Harnstoff, die sich durch Spuren von Wasser gebildet hat, abfiltriert ist, wird das Benzol im Vakuum abdestilliert. Es hinterbleibt das Diisocyanat als braunes, zähflüssiges Öl, das weder im Vakuum destilliert, noch durch Kälte zum Erstarren gebracht werden kann. Verrührt man die erhaltene Substanz mit frisch destilliertem Anilin im Überschuß, so tritt sofort sehr starke Erwärmung ein, und ein Teil der Flüssigkeit erstarrt. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf erhält man weitere Mengen des festen Körpers. Dieser wurde aus Alkohol umkrystallisiert und erwies sich danach als identisch mit der oben beschriebenen Substanz.

Zur Gewinnung größerer Mengen ist die 1. Darstellung wegen besserer Ausbeute und Reinheit vorzuziehen.

Hydrolyse. Die Substanz ward mit der fünffachen Menge konz. Salzsäure in der Bombe 8 Stunden auf 110—120° erhitzt, das ausgeschiedene Harz abfiltriert und das dunkelbraune Filtrat eingedampft. Der Rückstand enthielt Chlorammonium und salzsaures Anilin.

p-Toluyl-methyl-anilino-harnstoff-o-carbonsäure-p-toluidid (XXVII)

Eine über Nacht mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Diazidlösung wird mit der berechneten Menge p-Toluidin, ebenfalls in Äther gelöst, versetzt. Es fällt sofort ein feinpulveriger, weißer Niederschlag aus, der rasch abfiltriert und mit Äther gewaschen wird. Das Pulver wird dann mit Chloroform unter tropfenweiser Zugabe von Alkohol so lange aufgekocht, bis eben Lösung eintritt. Beim Erkalten scheiden sich zwei völlig verschiedene Krystallformen ab, Blättchen und lange Nadeln, die sich durch mechanisches Auslesen gut trennen lassen. Beide Formen schmelzen unter Zersetzung bei 195°, auch der Mischschmelzpunkt liegt bei der gleichen Temperatur.

Optisches Verhalten der Krystalle:

1. Die Blättchen sind rhombisch, zeigen gerade Auslöschung und die Doppelbrechung 0,05. Der Achsenwinkel in Luft beträgt etwa 120°. Der kleine Vektor (γ) steht senkrecht zum Blättchen. Die Achsenebene liegt in der kurzen Diagonale des Blättchens. Optisch positiv.

2. Die Nadeln sind Aggregate von langgestreckten, ebenfalls rhombischen Prismen mit gerader Auslöschung. Die Doppelbrechung war nicht genau zu bestimmen, ist aber bedeutend kleiner als bei den Blättchen. Die Achsenebene steht senkrecht zur Längserstreckung der Nadeln. In der Längsrichtung liegt b. Optisch negativ.

Die nachstehenden Analysen wurden mit einem Gemisch der beiden Formen ausgeführt.

0,1357 g gaben 0,3533 g CO_2 und 0,0735 g H_2O.
0,0988 g „ 12,5 ccm N bei 23° und 758 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_2N_4$ (388,2):		Gefunden:
C	71,10	71,03 %
H	6,18	6,06 „
N	14,44	14,15 „

Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man das Diazid mit Äther verkocht und dann erst die berechnete Menge p-Toluidin zugibt.

Phenylglycin-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester (XVII)

4 Teile Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester werden mit 1 Teil Hydrazinhydrat 3—4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die erhaltene homogene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem festen Kuchen. Die Masse wird aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Das Esterhydrazid bildet schief auslöschende Blättchen, die bei 125° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Die alkoholische und auch die wäßrige Lösung zeigen schwach blaue Fluorescenz.

0,1469 g gaben 0,2993 g CO_2 und 0,0859 g H_2O.
0,0995 g „ 15,5 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_3N_3$ (237):		Gefunden:
C	55,65	55,58 %
H	6,32	6,54 „
N	17,72	17,92 „

Hydrochlorid. Reines Esterhydrazid wird vorsichtig mit konz. Salzsäure angerieben, bis Geruch nach Chlorwasserstoff auftritt. Nach dem Abpressen der festen Masse auf Ton kann das erhaltene Salz ohne weiteres zur Aziddarstellung verwandt werden. Man kann auch in eine alkoholische Lösung des Esterhydrazids Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung einleiten. Das als schneeweiße Masse abgeschiedene Salz wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. In der Wärme löst sich das Hydrochlorid leicht in konz. Salzsäure und kann daraus mit Alkohol wieder in kleinen, mikroskopischen Nädelchen vom Schmp. 237° gefällt werden. Auch aus Wasser läßt sich das salzsaure Salz umkrystallisieren.

0,1545 g gaben 0,0812 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_3N_3Cl$ (273,6):		Gefunden:
Cl	12,96	13,00 %

Benzalverbindung. Scheidet sich aus der Lösung des Esterhydrazids in warmem Wasser beim Schütteln mit der berechneten Menge Benzaldehyd unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure in weißen Flocken aus, die aus Alkohol in weißen, büscheligen Nadeln mit schiefer Auslöschung krystallisieren. Schmp. 182°. Die alkoholische Lösung fluoresziert prachtvoll blauviolett.

0,1523 g gaben 0,3699 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.
0,0951 g „ 11,4 ccm N bei 24° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N_3$ (325,2):		Gefunden:
C	66,42	66,26 %
H	5,84	5,96 „
N	12,93	13,14 „

Acetonverbindung. 4 g Esterhydrazid werden mit einem großen Überschuß Aceton (50—60 ccm) bis zur völligen Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert die Acetonverbindung in langen, wasserklaren, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 162° aus. Im Polarisationsmikroskop zeigen sie gerade Auslöschung und starke Doppelbrechung. Auch die Lösungen dieses Körpers zeichnen sich durch eine prachtvolle, blaue Fluorescenz aus.

Sekundäres Phenylglycin-hydrazid-o-carbonsäure-äthylester (XXIX)

2 Mol. Phenylglycin-o-carbonsäurediäthylester werden mit 1 Mol. Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade am Rückflußkühler etwa 8 Stunden erhitzt. Zunächst ist alles flüssig. Nach etwa 2 Stunden fängt eine weiße Kruste an, sich am Rande auszuscheiden, und nach 8 Stunden ist die ganze Masse erstarrt. Sie wird auf Ton abgepreßt und aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Das sekundäre Esterhydrazid ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, krystallisiert unansehnlich und zeigt unter dem Mikroskop durchsichtige Nädelchen. Schmp. 248°.

0,0742 g gaben 8,5 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_6N_4$ (442):		Gefunden:
N	12,67	12,93 %

Hydrolyse. 1,8359 g sekundäres Esterhydrazid wurden etwa 5 Stunden mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 130°

erhitzt. Beim Öffnen war keinerlei Druck vorhanden. Der mit Wasser stark verdünnte klare Bombeninhalt wurde mit Benzaldehyd geschüttelt, das abgeschiedene Benzaldazin abgesaugt, getrocknet und zur Wägung gebracht. Das daneben erwartete Phenylglycin konnte nicht isoliert werden.

Berechnet auf 1 Mol. Hydrazin: 0,8648 g Benzaldazin
Gefunden: 0,7693 g Benzaldazin.

Phenylglycin-azid-o-carbonsäure-äthylester (XIX)

10 g salzsaures Esterhydrazid werden in 150 ccm heißem Wasser gelöst und durch rasches Abkühlen in feinverteilter Form wieder ausgeschieden. Diese Suspension wird mit Äther überschichtet, das Ganze gut mit Eis gekühlt und dann die gleichfalls eisgekühlte Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit unter ständigem Umschütteln zutropfen lassen. Nach 5—10 Minuten ist alles salzsaure Salz verschwunden, und hat sich der Äther braun gefärbt. Die ätherische Esterazidlösung wird mit Sodalösung und Eiswasser vorsichtig gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim raschen Verdunsten des Äthers bleibt das Esterazid als Öl zurück, das in der Flamme heftig verpufft. Die Verbindung wurde nicht analysiert.

Phenylglycin-anilid-o-carbonsäure-äthylester (XXI)

Die ätherische Lösung des Esterazids wird ohne vorheriges Trocknen mit einem kleinen Überschuß von Anilin versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich das Esteranilid in gelben Krystallen ab. Durch Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 166°.

0,0873 g gaben 7,1 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298):		Gefunden:
N	9,39	9,41 %

Vorländer und Weissbrenner[1]), die die Verbindung schon früher aus dem Diäthylester und Anilin darstellten, geben den Schmp. 164—166° an.

---

[1]) Ber. 33, 555 (1900).

Phenyl-amino-methyl-äthylurethan-o-carbonsäure-äthylester (XXX)

Die gut getrocknete ätherische Esterazidlösung wird mit absolutem Alkohol versetzt, der Äther abdestilliert und dann 4—5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols im Vakuum bleibt der Esterurethan als braunes, zähes Öl zurück, das weder unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert, noch beim Abkühlen fest wird.

Hydrolyse. Das Esterurethan wird mit der 5—6fachen Menge konz. Salzsäure in der Bombe 5 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entweicht Kohlendioxyd mit starkem Druck. Die Salzsäure ist braun gefärbt, und darin suspendiert sind ein schwarzbraunes Harz und weiße Krystalle. Durch Schlämmen und mechanisches Auslesen können beide Körper gut getrennt werden. Die weißen Krystalle erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Wasser als reines Chlorammonium. Auch aus der Bombenflüssigkeit konnten noch weitere Mengen Salmiak durch Eindampfen gewonnen werden. Das Harz widersteht allen Reinigungsversuchen. Es ist löslich in Natronlauge und wird daraus mit Säuren unverändert wieder ausgefällt. Beim Neutralisieren des salzsauren Bombeninhalts mit Natronlauge fallen noch weitere harzige Produkte aus.

Phenylglycin-hydrazid-o-carbonsäure (XXXI)

Das Esterhydrazid wird in 10 prozent. Natronlauge eingetragen und damit vorsichtig auf höchstens 60° erwärmt, bis klare Lösung eingetreten ist. Beim genauen Neutralisieren unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure fällt die Hydrazidsäure als weißes Pulver aus. Aus Wasser oder besser Alkohol umkrystallisiert, bildet sie lange, farblose Nadeln mit gerader Auslöschung. Die Lösungen fluoreszieren blau.

0,0984 g gaben 17,3 g N bei 21° und 761 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_3$ (209):		Gefunden:
N	20,10	19,94 %

Der Schmelzpunkt liegt bei 200,5°, sinkt aber 2—3 Stunden nach völligem Trocknen auf 189°, und die Stickstoffbestimmung

gibt alsdann einen konstanten niedrigeren Wert: 18,64, 18,67, 18,29, 18,69 % N.

Benzalverbindung. Scheidet sich aus einer warmen alkoholischen Lösung der Hydrazidsäure auf Zusatz von Benzaldehyd nach einigen Minuten in kleinen, weißen, abgestumpften Krystallen aus. Sie läßt sich aus sehr viel heißem Alkohol umkrystallisieren; jedoch ist das Rohprodukt schon völlig rein. Schmp. 260°.

0,1438 g gaben 0,3411 g CO_2 und 0,0621 g H_2O.
0,0980 g „ 12,3 ccm N bei 14° und 753 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (297):		Gefunden:
C	64,60	64,71 %
H	5,04	4,83 „
N	14,14	14,26 „

Acetonverbindung. Die feingepulverte Hydrazidsäure wird etwa einen Tag lang mit Aceton am Rückflußkühler gekocht. Äußerlich ist weder Lösung noch Veränderung wahrzunehmen. Das weiße Pulver wird abfiltriert und aus Alkohol, in dem es selbst in der Hitze schwer löslich ist, umkrystallisiert. Filzige Massen vom Schmp. 237°.

0,1583 g gaben 0,3370 g CO_2 und 0,0864 g H_2O.
0,0663 g „ 9,9 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3N_3$ (249):		Gefunden:
C	57,78	58,09 %
H	6,02	6,10 „
N	16,87	16,96 „

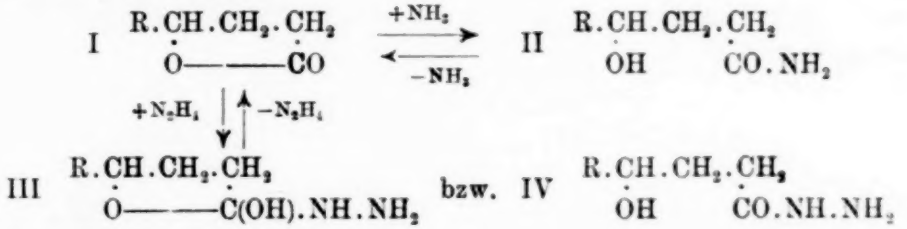
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Einwirkung von Hydrazin auf Butyrolacton-α-carbonsäureester

Von **Theodor Curtius**† und **Hans Sauerberg**[1])

(Eingegangen am 12. Oktober 1929)

γ-Lactone (I) vereinigen sich bekanntlich mit Ammoniak schon in der Kälte zu γ-Oxysäureamiden[2]) (II). Nach den Untersuchungen von Blaise und Luttringer[3]), Blaise und Köhler[4]) sowie von Wedel[5]) reagieren γ-Lactone auch mit Hydrazin unter Bildung von Additionsprodukten; diese sollen nach Blaise und seinen Mitarbeitern noch den Lactonring enthalten entsprechend Formel III, während Wedel mit Recht die den γ-Oxysäureamiden entsprechende Formulierung als γ-Oxysäurehydrazide (IV) für bedeutend wahrscheinlicher hält. In derselben Weise, wie die Amide (II) meist leicht wieder unter Austritt von Ammoniak rückwärts in die Lactone übergehen[6]), spalten die Hydrazide (IV) mit verdünnten Mineralsäuren, ja schon mit Essigsäure unschwer Hydrazinsalz ab unter Rückbildung der Lactone.



[1]) Vgl. Hans Sauerberg, „Über die Einwirkung von Hydrazin auf Carbobutyrolactonsäureester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1925. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Neugebauer, Ann. Chem. **227**, 104 (1885); Fittig u. Rasch, Ann. Chem. **256**, 151 (1890); Fittig u. Dubois, Ann. Chem. **256**, 153 (1890); Ström, dies. Journ. (2) **48**, 219 (1893).

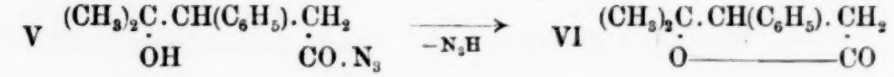
[3]) Compt. rend. **140**, 790 (1905).

[4]) Bull. soc. chim. (4) **7**, 410 (1910).

[5]) Ber. **33**, 766 (1900).

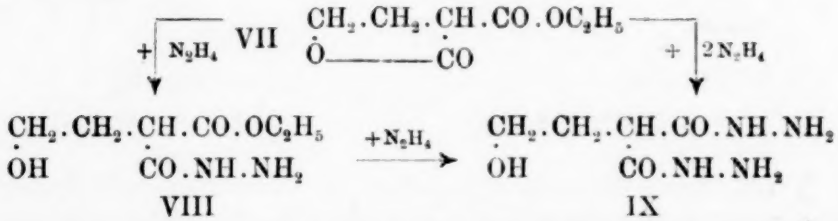
[6]) Vgl. dazu aber: H. Meyer, Monatsh. **20**, 717 (1899); Kühling und Falk, Ber. **38**, 1215 (1905).

Noch unbeständiger als die Hydrazide von γ-Oxysäuren sind die mit salpetriger Säure daraus entstehenden Azide. So zerfällt nach den Beobachtungen von G. Schroeter[1]) das Azid der β-Phenyl-γ-oxyisocapronsäure (V) bereits beim Erwärmen in ätherischer Lösung glatt in Stickstoffwasserstoff und Phenylisocaprolacton (VI).



Schon in diesem Zusammenhang war es von besonderem Interesse, die Einwirkung von Hydrazin auf solche Lactone zu untersuchen, die gleichzeitig noch eine Carboxylgruppe enthalten. Wir wählten dazu die Butyrolacton-α-carbonsäure, die zuerst von Fittig und Röder[2]) dargestellt wurde, und deren Ester in Form seiner Natriumverbindung nach W. Traube und Lehmann[3]) durch Anlagerung von Äthylenoxyd an Natriummalonester erhalten wird.

Butyrolacton-α-carbonsäureäthylester (VII) gibt mit Hydrazinhydrat unter Aufspaltung des Lactonringes zunächst das Esterhydrazid der β-Oxäthylmalonsäure (VIII), das erst bei weiterer Einwirkung von Hydrazin in das Dihydrazid (IX) übergeht; letzteres entsteht auch unmittelbar aus dem Ester und überschüssigem Hydrazin. W. Traube und Lehmann[4]) haben bereits in ähnlicher Weise aus Chlor-γ-valerolactoncarbonester und Hydrazinhydrat den entsprechenden Hydrazidoester dargestellt.



Esterhydrazid (VIII) und Dihydrazid (IX) zeigen nun überraschenderweise gegenüber den gleichen Reagentien ein ganz

[1]) Chem. Zeit. **32**, 933 (1908); Z. f. ang. Chem. **21**, 2117 (1908).
[2]) Ann. Chem. **227**, 19 (1885).
[3]) Ber. **32**, 720 (1899); **34**, 1971 (1901).
[4]) Ber. **34**, 1975 (1901).

verschiedenes Verhalten. Ersteres ist gegen Mineralsäuren unbeständig und liefert auch keine gut charakterisierte Benzalverbindung; letzteres dagegen gibt mit Salzsäure ein verhältnismäßig beständiges Dihydrochlorid und kondensiert sich leicht mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung zu einer festen Dibenzalverbindung.

Gänzlich verschieden verläuft auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf die beiden Hydrazide. Aus dem labilen Esterhydrazid (VIII) entsteht unter Bildung von Stickstoffwasserstoff der Lactonsäureester (VII) zurück; ein Azid läßt sich dabei überhaupt nicht isolieren, während das stabile Dihydrazid (IX) so das verhältnismäßig beständige Lactonsäureazid (X) liefert, das erst nach einiger Zeit unter Stickstoffentwicklung zerfällt. Das Lactonsäureazid gibt mit Anilin in ätherischer Lösung das zugehörige Anilid (XI), das auch beim Lösen in überschüssigem warmem Anilin keine Aufspaltung des Lactonringes erleidet; mit p-Toluidin dagegen setzt sich das Azid schon in kalter ätherischer Lösung zu dem Ditoluidid der β-Oxäthylmalonsäure (XII) um. Letzteres spaltet in alkoholischer Lösung mit ätherischer Salzsäure den einen Toluidinrest ab; unter Rückbildung des Lactonringes entsteht so das obigem Anilid entsprechende Lactonsäuretoluidid (XIII).

X $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CO.N_3 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ XI $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CO.NH.C_6H_5 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$

$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \\ OH \qquad\quad CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$ XII

$\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ XIII

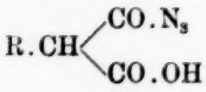
XIV $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.NH_2 \\ O\text{———}CO \end{matrix}$ XV $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH.NH_2 \\ OH \qquad CO.OH \end{matrix}$

Bei der Azidumlagerung sollte Butyrolacton-α-carbonsäureazid schließlich das auf anderem Wege bereits von E. Fischer und Blumenthal[1]) dargestellte α-Aminobutyrolacton (XIV) bzw. γ-Oxy-α-aminobuttersäure (XV) liefern. Diese gut charakterisierten Verbindungen konnten dabei aber

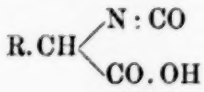
[1]) Ber. 40, 106 (1907).

bis jetzt nicht erhalten werden, die Reaktion scheint vielmehr einen anderen Verlauf zu nehmen.

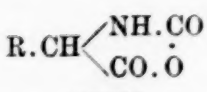
Beim Verkochen der ätherischen Azidlösung unter Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff entsteht unter Stickstoffentwicklung ein rotgelbes Produkt, das sich leider nicht reinigen ließ, aber die merkwürdige Eigenschaft zeigte, mit Wasser schon in der Kälte unter teilweiser Lösung Kohlendioxyd zu entwickeln. Nun haben früher Curtius und Sieber[1]) eine ähnliche Beobachtung bei den Alkylmalonazidsäuren (XVI) gemacht, die beim Verkochen in einem indifferenten Medium statt der erwarteten Isocyanate (XVII) die isomeren N-Carbonsäureanhydride (XVIII) liefern, welch letztere schon beim Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlendioxyd zerfallen.



XVI

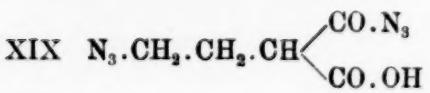


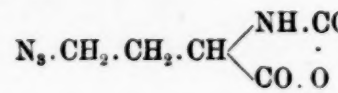
XVII

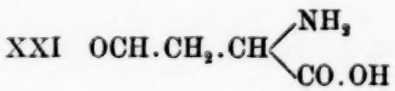


XVIII

Da nun bei der Darstellung des Lactonsäureazids (X) stets ein Mol. Stickstoffwasserstoff frei wird aus dem wohl intermediär gebildeten, äußerst unbeständigen Diazid, geht auch in die ätherische Lösung des Azids Stickstoffwasserstoff über. Dieser könnte sich dann unter Sprengung des Lactonringes in gleicher Weise anlagern, wie dies mit Halogenwasserstoffen bei vielen Lactonen der Fall ist[2]), und so Azidoäthylmalonazidsäure (XIX) entstehen, die beim Verkochen das entsprechende N-Carbonsäureanhydrid (XX) liefern würde. Letzteres müßte bei der völligen Hydrolyse, analog dem Zerfall der γ-Azidobuttersäure[3]), schließlich in Ammoniak und den Halbaldehyd der α-Aminobernsteinsäure (XXI) gespalten werden.

XIX 

XX 

XXI 

---

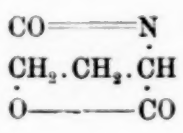
[1]) Ber. **55**, 1545, 1550 (1922).

[2]) Vgl. Henry, Compt. rend. **102**, 368 (1886); Bredt, Ber. **19**, 513 (1886); Cloves, Ann. Chem. **319**, 360 (1901).

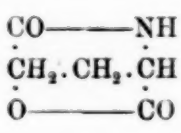
[3]) Curtius, Ber. **54**, 1066 (1912).

Nun gelang es zwar, bei der Hydrolyse des rotgelben Verkochungsproduktes des Azids neben Ammoniak auch die Entstehung eines Aldehyds mittels Phenylhydrazin nachzuweisen. Die Analysen des Verkochungsproduktes paßten aber gar nicht auf die erwartete Formel (XX), $C_5H_6O_3N_4$, die ungefähr ein Drittel mehr Stickstoff verlangt, als tatsächlich gefunden wurde, sondern annähernd auf die ganz unerwartete Bruttoformel $C_{12}H_{18}O_9N_6$. Vermutlich war das erhaltene Produkt, das sich ja in keiner Weise reinigen ließ, überhaupt nicht einheitlicher Natur, sondern ein Gemisch verschiedener Substanzen.

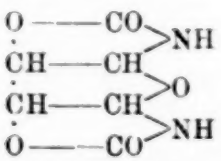
Vielleicht entsteht neben dem Körper XX noch eine zweite, an Stickstoff bedeutend ärmere Verbindung, indem das Lactonsäureazid (X) ohne Öffnung des Ringes zunächst ein Lactonisocyanat (XXII) liefert, das sich dann unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zu einem Lactonlactam (XXIII) umlagert. Eine solche Substanz wäre dem aus Schleimsäurediazid beim Erwärmen mit Alkohol und auch mit Wasser erhaltenen Körper (XXIV)[1]) vergleichbar, der mit Säuren Kohlendioxyd und mit Natronlauge Ammoniak beim Erwärmen abspaltet. Eine Substanz von ganz ähnlichen Eigenschaften wird nun auch beim Kochen unseres Butyrolacton-α-carbonsäureazids (X) mit Alkohol erhalten, und die gleiche Verbindung könnte auch in dem Verkochungsprodukt des Azids mit indifferenten Medien vorhanden sein.



XXII



XXIII



XXIV

Leider konnte die Untersuchung dieser interessanten Körper wegen der Schwierigkeiten in der Beschaffung größerer Mengen Material nicht zum Abschluß gebracht werden.

---

[1]) Curtius u. Darapsky, dies. Journ. [2] **94**, 289 (1916); **95**, 234 (1917).

Beschreibung der Versuche

β-Oxäthyl-malonsäure-äthylester-hydrazid (VIII)

Der erforderliche Carbobutyrolactonsäureäthylester wurde nach den Angaben von W. Traube und Lehmann[1]) aus Äthylenoxyd und Natriummalonester dargestellt. Das Äthylenoxyd wurde anfangs aus Glykolchlorhydrin und Kalilauge gewonnen und später teils mit Unterstützung der Justus Liebig-Gesellschaft von Merck bezogen, teils von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Zur Überführung in β-Oxäthylmalonsäureäthylesterhydrazid werden 16 g Carbobutyrolactonsäureester unter ständigem Rühren mit 5 g Hydrazinhydrat versetzt. Das sich erwärmende Gemisch erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen Masse, die sich bei längerem Stehen schwach rot färbt. Das feste Produkt wird auf Ton gut abgepreßt, mit Äther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 82°. Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol schon bei Zimmertemperatur, dagegen in Benzol, Toluol und Ligroin erst beim Erwärmen; in Äther ist sie unlöslich. Verdünnte Mineralsäuren, auch Essigsäure spalten aus dem Esterhydrazid bereits in der Kälte Hydrazin ab.

I. 0,1545 g gaben 0,2510 g CO_2 und 0,1027 g H_2O.
0,1586 g „ 21,0 ccm N bei 18° und 746 mm.
II. 0,1554 g „ 0,2505 g CO_2 und 0,1025 g H_2O.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_4N_2$ (190,27):	Gefunden: I.	II.
C	44,19	44,32	43,98 %
H	7,42	7,44	7,38 „
N	14,73	14,93	— „

Eine gut charakterisierte Benzalverbindung konnte nicht erhalten werden. Bei kräftigem Durchschütteln der wäßrigen Lösung des Esterhydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd wird der Aldehyd zwar vollkommen gelöst, aber selbst beim Abkühlen scheidet sich keine Benzalverbindung aus. Läßt man äquimolekulare Mengen Esterhydrazid und Benzaldehyd ohne Lösungsmittel aufeinander einwirken, so entsteht ein farb-

[1]) Ber. 34, 1976 (1901); vgl. auch Leuchs, Ber. 44, 1507 (1911).

loses, öliges Produkt, das schon bei gelindem Erwärmen Benzaldazin abspaltet. Das Öl löst sich in Benzol, Toluol und Ligroin und wird beim Einengen dieser Lösungen unverändert zurückerhalten; die alkoholische Lösung färbt sich dagegen in der Wärme rasch gelb und scheidet beim Erkalten Benzaldazin aus.

β-Oxäthyl-malonsäure-dihydrazid (IX)

21 g Carbobutyrolactonsäureester werden mit 15 g Hydrazinhydrat (ber. 13,3 g) versetzt. Das Gemisch erwärmt sich stark und erstarrt schnell zu einer farblosen, krystallinen Masse von β-Oxäthylmalonsäuredihydrazid. Das Produkt wird abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute: 19 g entsprechend 81 % der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus 90 prozent. Alkohol erhält man anisotrope, verfilzte, prismatische Nadeln, welche bei 144° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0,1625 g gaben 0,2030 g CO_2 und 0,0971 g H_2O.
0,1396 g „ 38,6 ccm N bei 17,5° und 757 mm.
II. 0,1048 g „ 29,8 ccm N „ 21,5° „ 756 mm.

Berechnet für $C_5H_{12}O_3N_4$ (176,16):		Gefunden: I.	II.
C	34,07	34,08	— %
H	6,87	6,69	— „
N	31,81	31,73	31,96 „

Das Dihydrazid ist schwer löslich in Äther, Benzol und kaltem Alkohol, leicht löslich in Wasser, aus dem man durch Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung unverändert zurückerhält. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und reagiert gegen Lackmus neutral. Mit verdünnter Schwefelsäure spaltet das Dihydrazid beim Erwärmen, mit konz. Salzsäure schon bei Zimmertemperatur Hydrazinsalz ab.

Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Esterhydrazid (VIII).

Dihydrochlorid. Scheidet sich auf Zugabe von ätherischer Salzsäure zu einer gekühlten alkoholischen Aufschlämmung des Dihydrazids bis zur vollständigen Lösung nach einiger Zeit in feinen Nädelchen aus und schmilzt nach dem Waschen

mit lauwarmem Alkohol bei 153—154°. Spuren von beigemengtem Diammoniumchlorid ließen sich nie ganz entfernen. Die Chlorbestimmung in wäßriger Lösung ergab einen zu niedrigen, die Chlorbestimmung nach Carius dagegen einen etwas zu hohen Wert.

I. 0,1294 g gaben 25,7 ccm N bei 21° und 758 mm.
II. 0,1913 g „ 0,2147 g AgCl.
0,1725 g „ nach Carius 0,2005 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{14}O_3N_4Cl_2$ (249,1):		Gefunden: I.	II.
N	22,50	22,44	— %
Cl	28,47	27,76	28,75 „

Dibenzalverbindung. 2,64 g Dihydrazid werden in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und mit etwa 3 g Benzaldehyd (ber. 3,18 g) gut geschüttelt. Die Benzalverbindung scheidet sich flockig aus. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus der heißen absolut alkoholischen Lösung krystallisiert die Substanz auf Zusatz von geringen Mengen Wasser in schiefwinklig begrenzten, schwach anisotropen Nadeln, welche unter Zersetzung und Gelbfärbung bei 198° schmelzen.

0,1278 g gaben 0,3036 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.
0,1251 g „ 17,8 ccm N bei 18,5° und 752 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_3N_4$ (352,3):		Gefunden:
C	64,75	64,81 %
H	5,72	5,60 „
N	15,91	16,14 „

Diacetophenonverbindung. 1,75 g Dihydrazid und 2,4 g Acetophenon werden im Schwefelsäurebad auf 125° bis zur klaren Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze zu einer gelblichen, festen Masse, die pulverisiert und so lange mit Äther ausgewaschen wird, bis der Rückstand farblos erscheint. Die Acetophenonverbindung krystallisiert aus stark verdünntem Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 191° unter Zersetzung und Gelbfärbung. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol.

0,1891 g gaben 24,7 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_3N_4$ (380,3):		Gefunden:
N	14,73	14,71 %

Butyrolacton-α-carbonsäure-azid (X)

1,76 g Dihydrazid werden in 10 ccm Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, unter guter Eiskühlung langsam 10 g 16 prozent. Salzsäure und darauf tropfenweise eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser zugegeben. Unter starker Gasentwicklung und gleichzeitiger Bildung von Stickstoffwasserstoff gibt jeder Tropfen eine milchige Emulsion, die beim Umschwenken vom Äther aufgenommen wird. Nach beendetem Eintragen des Nitrits wird die ätherische Azidlösung abgegossen, die wäßrige Flüssigkeit noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge mit wenig Eiswasser gewaschen und mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Abblasen des Äthers entweicht noch Stickstoffwasserstoff. Das Butyrolactoncarbonsäureazid bleibt als gelbes Öl zurück, das nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur sich unter Aufschäumen zersetzt. Auf dem Spatel verpufft es, bei raschem Erhitzen explodiert es mit scharfem Knall.

Das Azid läst sich auch aus dem salzsauren Dihydrazid und der berechneten Menge Natriumnitrit in wäßriger Lösung darstellen.

Butyrolacton-α-carbonsäure-anilid (XI)

Zu der frisch dargestellten ätherischen Azidlösung fügt man die berechnete Menge reinen Anilins. Beim Einengen der Lösung im Vakuumexsiccator fällt das Anilid in farblosen Nädelchen aus, die, aus 50proz. Alkohol umkrystallisiert, bei 137° schmelzen.

0,2090 g gaben 0,4924 g CO_2 und 0,0993 g H_2O.
4,155 mg „ 0,234 ccm N bei 12° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$ (205,2):		Gefunden:
C	64,37	64,25 %
H	5,41	5,31 „
N	6,83	6,73 „

Das Anilid löst sich sehr leicht in Anilin beim Erwärmen auf. Nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf bleibt das Anilid unverändert zurück.

β-Oxäthyl-malonsäure-di-p-toluidid (XII)

Eine frisch dargestellte ätherische Azidlösung wird mit 2 Mol. p-Toluidin versetzt und im Exsiccator eingeengt. Das

ausgeschiedene Di-p-toluidid der β-Oxäthylmalonsäure zeigt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 248°.

5,412 mg gaben 0,436 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O_3N_2$ (326,2):		Gefunden:
N	8,59	9,24 %

Butyrolacton-α-carbonsäure-p-toluidid (XIII)

Die alkoholische Lösung des Di-p-toluidids der β-Oxäthylmalonsäure wird mit ätherischer Salzsäure vermischt und schwach erwärmt. Beim Erkalten fällt das p-Toluidid der Lactonsäure krystallinisch aus, während das abgespaltene salzsaure Toluidin in Lösung bleibt. Das ausgeschiedene Produkt ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein. Schmp. 127°.

6,486 mg gaben 0,359 ccm N bei 15,5° und 767 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_3N$ (219,1):		Gefunden:
N	6,39	6,61 %

Verkochung des Butyrolacton-α-carbonsäureazids

Die Lösung des Azids in reinem Äther wurde im Verdrängungsapparat zum Sieden erhitzt, wobei lebhafte Stickstoffentwicklung eintrat. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung im Exsiccator blieb ein Öl zurück, welches nicht krystallin erstarrte. Als das Öl ganz gelinde auf dem Wasserbade erwärmt wurde, bildete sich unter gewaltsamer Gasentwicklung eine feste, weiße, schaumige Masse, die kurz nach ihrer Entstehung regelmäßig verpuffte. Zurück blieb eine geringe Menge einer schwarzbraunen Schmiere.

Bei weiteren Versuchen wurde der ätherischen Lösung des Azids eine reichliche Menge von Tetrachlorkohlenstoff vor dem Verkochen zugesetzt. Der Äther wurde langsam abdestilliert. Aus der zurückbleibenden Lösung schied sich ein gelbes Öl aus, das beim Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrte. Sie wurde vom Tetrachlorkohlenstoff getrennt und getrocknet. Nach dem Verreiben bildete sie ein rötliches, krystallines Pulver. Diese Substanz, welche sich wochenlang ohne merkliche Zersetzung aufbewahren läßt, konnte leider nicht umkrystallisiert werden, da Lösungsmittel, wie Wasser oder Alkohol, stets Zersetzung hervorriefen, die sich durch

Gasentwicklung zu erkennen gab. Alle Untersuchungen mußten deshalb mit dem Rohprodukt durchgeführt werden. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bläht sich das Pulver zwischen 70 und 90° allmählich stark auf; es steigt eine feste, gelblich gefärbte Masse hoch. Dann wird das Produkt immer dunkler und bildet ungefähr bei 150° Tröpfchen an den Röhrchenwandungen, die nicht zusammenlaufen, sondern langsam verkohlen. Bei der Analyse des Rohproduktes wurden Zahlen erhalten, die einigermaßen auf die Bruttoformel, $C_{12}H_{18}O_9N_6$, stimmten.

I. 0,2489 g gaben 0,3360 g CO_2 und 0,1034 g H_2O.
6,100 mg „ 1,082 ccm N bei 16° und 765 mm.
II. 0,1505 g „ 0,2057 g CO_2 und 0,0594 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_9N_6$ (390,26):	Gefunden: I.	II.
C	36,91	36,82	37,27 %
H	4,65	4,64	4,41 „
N	21,54	21,09	— „

Spaltung des Verkochungsproduktes durch Wasser

0,3 g der rötlichen Substanz wurden im Destillationsapparat mit Wasser bis zum Sieden erhitzt. Die Substanz löste sich rasch unter Gasentwicklung völlig auf. Das Gas gab, kurze Zeit durch Barytwasser geleitet, reichliche Mengen von Bariumcarbonat und enthielt also Kohlendioxyd. Das Destillat wurde nunmehr weiter in reinem Wasser aufgefangen. Auf Zusatz von Silbernitratlösung fielen deutliche Mengen von Silberazid aus. Das Destillat gab aber andererseits mit Alkalien auch Ammoniak, ein Zeichen, daß Stickstoffammonium mit den Wasserdämpfen übergegangen war. Das Verkochungsprodukt spaltet also schon beim Erhitzen mit Wasser Ammoniak ab; dessen Menge ist aber sehr gering, wie sich beim Eindampfen des Stickstoffammonium enthaltenden Destillats mit Salzsäure ergab. Außerdem geht von Anfang der Destillation bis zu Ende Kohlendioxyd durch das Wasser in der Vorlage hindurch. Der Nachweis von Stickstoffwasserstoff und Ammoniak ließ zunächst vermuten, daß dem ursprünglichen Verkochungsprodukt Stickstoffammonium beigemengt war. Die Bildung dieses leicht flüchtigen Körpers wurde aber weder beim Verkochen der Azidlösung selbst, noch beim Erwärmen

des entstandenen Reaktionsproduktes im Schmelzpunktsröhrchen wahrgenommen. In beiden Fällen entstand kein weißes Sublimat. Außerdem war das mit kochendem Wasser zersetzte Präparat vorher wochenlang offen an der Luft aufbewahrt worden, wobei jede Spur freien Stickstoffammoniums sich hätte verflüchtigen müssen.

Nachdem die Gasentwicklung beim Destillieren der wäßrigen Lösung des roten Körpers nahezu beendet war, wurde der Versuch unterbrochen. Aus der rückständigen, rötlichen Flüssigkeit schied sich nach dem Erkalten eine sehr geringe Menge einer festen Substanz aus. Diese wurde abfiltriert und getrocknet. Sie zeigte nicht mehr die Eigenschaften des ursprünglichen Körpers. Während letzterer beim Erhitzen schmilzt, verkohlte die erhaltene Substanz allmählich erst über 200°.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade und schließlich im Exsiccator völlig eingedunstet. Es hinterblieb eine blasige Masse, die lackartig erstarrte. Die Masse blähte sich beim Erwärmen schon unter 100° auf und gab mit Natronlauge noch deutlich Ammoniakgeruch. Beim Digerieren mit konz. Salzsäure löste sie sich schon in der Kälte völlig auf; diese Lösung hinterließ beim Eintrocknen im Exsiccator eine krystalline, stark hygroskopische Substanz.

Spaltung des Verkochungsproduktes durch Salzsäure

Wird das ursprüngliche rötliche Verkochungsprodukt mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 80° erhitzt, so verkohlt die Substanz unter Gasentwicklung. Erwärmt man dagegen das Pulver mit Salzsäure auf dem Wasserbade, so löst es sich unter lebhafter Gasentwicklung vollständig auf. Dabei bildet sich so gut wie gar kein Stickstoffwasserstoff. Nach dem Eindunsten der Lösung im Exsiccator über Kali erhält man ein krystallines Produkt, das reichliche Mengen Chlorammon enthält. Letzteres bleibt schneeweiß zurück, wenn man den Rückstand mit heißem, ganz absolutem Alkohol extrahiert. Das alkoholische Filtrat liefert nach dem Verdunsten des Alkohols gelatinöse, gelbliche Warzen.

Zum Nachweis des bei der Spaltung des Verkochungsproduktes mit Salzsäure möglicherweise entstehenden Halbaldehyds der α-Aminobernsteinsäure (XXI) wurde eine

Probe der roten Substanz mit konz. Salzsäure erhitzt. Auf Zusatz von Natriumacetat blieb die Lösung klar. Als aber dann eine frisch bereitete Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in essigsaurem Natrium zugefügt ward, trübte sich die Flüssigkeit, und nach dem Erwärmen auf 60° und längerem Stehen schied sich ein unansehnlicher, dunkelgelber Niederschlag ab, der an der Wandung des Glases fest anhaftete. Gießt man die wäßrige Lösung aus und spült mit Wasser nach, so kann man den Niederschlag in einigen Tropfen Alkohol auflösen und durch Zusatz von Wasser in reinerer Form wieder ausfällen. Leider war es aus Mangel an Material nicht möglich, diesen entscheidenden Versuch in größerem Maßstabe zu wiederholen.

Das geschilderte Verhalten des gelbroten Verkochungskörpers und die Bildung eines Aldehyds bei energischer Hydrolyse weisen auf das Vorliegen eines N-Carbonsäureanhydrids (XX) von der Formel $C_5H_6O_3N_4$ hin. Nun wurden aber bei den schon oben S. 149 angeführten Analysen nur etwa zwei Drittel der hierfür berechneten Menge Stickstoff gefunden.

Berechnet für $C_5H_6O_3N_4$ (170,09):		Gefunden im Mittel:
C	35,30	37,05 %
H	3,53	4,53 „
N	32,94	21,09 „

Zu einer näheren Untersuchung war die zur Verfügung stehende Menge an Verkochungsprodukt leider nicht ausreichend.

Butyrolacton-α-carbonsäureazid und Alkohol

Beim Kochen der ätherischen Azidlösung mit absolutem Alkohol entstand ein farbloser, krystalliner Körper in beträchtlicher Menge, welcher bei 147° schmolz. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr verkohlte die Substanz vollständig. Mit heißer verdünnter Schwefelsäure trat lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd ein. In heißer Natronlauge löste sich der Körper unter Gelbfärbung und Entwicklung von Ammoniak auf.

Auch diese Verbindung konnte noch nicht näher untersucht werden.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Harnstoffbildung aus Aziden von Mono- und Dialkylessigsäuren

Von **Theodor Curtius†**

(Eingegangen am 19. Oktober 1929)

Bei einer Reihe von Untersuchungen, die ich mit mehreren Schülern über die Hydrazide und Azide von Mono- und Dialkylessigsäuren ausführte, begegneten wir auffallenden Regelmäßigkeiten in bezug auf die Eigenschaften der symm. Dialkylharnstoffe, die aus den Aziden bzw. Isocyanaten durch Einwirkung von Wasser erhalten werden.

So hat zunächst Herr W. Sieber im hiesigen Institut die Isoamylessigsäure (I) nach dieser Richtung hin untersucht und daraus mittels der Azidreaktion schließlich das gleiche Isohexylamin (II) dargestellt, das zuerst Sabatier und Senderens[1]) aus Isoamylcyanid durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Nickel gewonnen hatten. Die Darstellung dieser Base mittels der Azidumlagerung hat wie in anderen Fällen den Vorzug, daß dabei sofort das reine primäre Amin entsteht, während bei der Reduktion des Isoamylcyanids daneben auch noch die sekundäre und tertiäre Base sowie weiter Ammoniak und 2-Methylpentan gebildet werden.

I $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO.OH$ II $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$

Das Azid der Isoamylessigsäure, das gleich den später untersuchten Aziden anderer Mono- und Dialkylessigsäuren äußerst unbeständig ist und schon beim Stehen der ätherischen Lösung unter Stickstoffentwicklung in das Isocyanat (IV) übergeht, gab nun beim Verkochen der ätherischen Lösung mit Alkohol ganz normal das entsprechende Urethan, beim Verkochen mit Wasser dagegen überraschenderweise überhaupt

[1]) Compt. rend. **140**, 484 (1908).

keinen Harnstoff, sondern eine Substanz vom Schmp. 103°, die mit dem bereits bekannten Amid der Isoamylessigsäure (III)[1] identisch war.

III $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$

Dieselbe Verbindung entstand auch in geringer Menge als Nebenprodukt neben dem Isocyanat (IV) bzw. Urethan, als die ätherische Azidlösung allein bzw. unter Zusatz von Alkohol verkocht wurde. Andererseits lieferte das fertige Isocyanat (IV) beim Erhitzen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlendioxyd quantitativ den erwarteten Harnstoff (V), der aber merkwürdig niedrig schon bei 44° schmilzt, und der endlich auch noch durch Anlagerung von Isohexylamin (II) an das Isocyanat gewonnen wurde:

$$\xrightarrow{+H_2O} \quad \text{IV} \quad (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.N{:}\,CO \quad \xrightarrow{+C_6H_{13}.NH_2}$$

$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$\text{V} \quad (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$$

Fräulein F. Nadenheim hat dann auf meine Veranlassung in analoger Weise aus einer Dialkylessigsäure, nämlich der Äthylisobutylessigsäure (VI), das bisher noch unbekannte Äthylisobutylcarbinamin (VII) dargestellt und weiter beim Verkochen der ätherischen Azidlösung mit Wasser einen Körper vom Schmp. 88° erhalten, dessen Bildung sie auch bei anderen Reaktionen des Azids beobachtete, und den sie als den entsprechenden Harnstoff betrachtete.

VI $\begin{matrix} CH_3.CH_2 \\ (CH_3)_2CH.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO.OH$ VII $\begin{matrix} CH_3.CH_2 \\ (CH_3)_2CH.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.NH_2$

Bei einer eingehenden Nachprüfung ergab sich aber, daß die Substanz vom Schmp. 88° in Wirklichkeit das Amid der Äthylisobutylessigsäure darstellt, während daneben auch noch der erwartete Dialkylharnstoff entsteht, und zwar in zwei Formen vom Schmp. 223° bzw. 215°, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther voneinander trennen ließen. Die Analysen der erhaltenen Körper zeigten allerdings zunächst derartig starke Abweichungen von den berechneten Werten, daß

[1] Fournier, Bull. soc. chim. (4) 5, 920 (1911).

hieraus allein ihre Zusammensetzung nicht mit Sicherheit zu ermitteln war. Ich habe darum Herrn O. Hambsch veranlaßt, auf dem Wege der Hydrolyse, nämlich durch die quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte der fraglichen Verbindungen beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr, ihre Konstitution aufzuklären. In der Tat zerfielen so die aus den Aziden bei der Zersetzung mit Wasser entstehenden Amide der Isoamylessigsäure und Äthylisobutylessigsäure quantitativ in je 1 Mol. freie Säure und Chlorammon, während die entsprechenden disubstituierten Harnstoffe dabei je 2 Mol. salzsaures Amin unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd lieferten. In Übereinstimmung damit gelang es dann auch bei der Analyse sowohl makro- wie mikroanalytisch die richtige Zusammensetzung der in Frage stehenden Körper festzustellen.

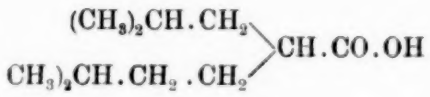
Herr Hambsch hat dann weiter die Isobuttersäure(VIII) und die Isobutylessigsäure(IX) auf ihr Verhalten bei der Azidumlagerung untersucht. Isobuttersäure gab beim Verkochen der ätherischen Lösung des Azids mit Wasser neben dem bekannten symm. Diisopropylharnstoff[1]) vom Schmp. 192° auch etwas Isobuttersäureamid[2]) vom Schmp. 129°. Isobutylessigsäure dagegen lieferte so nur wenig von dem niedrig schmelzenden symm. Diisoamylharnstoff (Schmp. 46°) und viel Isobutylessigsäureamid[3]) (Schmp. 120°); diese beiden Körper entstanden auch beim Verkochen des Azids in ätherischer Lösung als Nebenprodukt neben dem Isoamylisocyanat und außerdem auch noch Monoisoamylharnstoff[4]) vom Schmp. 94°.

VIII $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CO.OH$ IX $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2.CH_2.CO.OH$

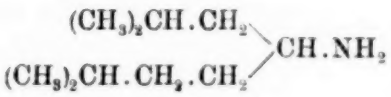
Endlich hat noch Herr W. Ritter auf meine Veranlassung die Isobutylisoamylessigsäure(X) nach gleicher Richtung hin untersucht. Diese mußte bei der Azidumlagerung schließlich zum Isobutylisoamylcarbinamin oder 4-Amino-2,7-dimethyloctan(XI) führen. Nun hatte Konowalow[5]) schon vor längerer

[1]) A. W. Hofmann, Ber. **15**, 756 (1882).
[2]) Ebenda S. 982.
[3]) A. W. Hofmann, Ber. **15**, 983 (1882); **17**, 1411 Anm. 4 (1884).
[4]) Custer, Ber. **12**, 1330 (1879).
[5]) Ber. **29**, 2199 (1896); Chem. Zentralbl. **1906**, II, 314.

Zeit durch Nitrieren von Diisoamyl außer anderen Körpern zwei sekundäre Nitroverbindungen erhalten, die nach ihrer Entstehung nur 3- und 4-Nitro-2,7-dimethyloctan sein können. Das Gemisch der beiden Nitroverbindungen gab bei der Reduktion in saurer Lösung ein Gemisch der entsprechenden primären Amine; bei dessen Fraktionierung wurde eine einheitliche Base isoliert, die entweder **3**- oder **4**-Amino-2,7-dimethyloctan sein muß. Da nun Herr Ritter ein Amin von denselben Eigenschaften auch aus Isobutylisoamylessigsäure nach der Azidreaktion erhielt, ist damit zugleich bewiesen, daß die Base von Konowalow das **4**-Amino-2,7-dimethyloctan darstellt.



X



XI

Beim Verkochen der ätherischen Lösung des Isobutylisoamylessigsäureazids entsteht neben dem Isocyanat durch nicht auszuschließende Spuren von Wasser stets auch etwas des entsprechenden disubstituierten Harnstoffes; dieser wird am besten durch Kochen des fertigen Isocyanats mit Wasser erhalten und zeigte wieder einen auffallend hohen Schmelzpunkt, nämlich 230°. Versuche, das Produkt, das schon bei 220° zu sintern beginnt, mittels Äther, ähnlich wie den aus dem Azid der Äthylisobutylessigsäure erhaltenen Harnstoff, in zwei Formen zu zerlegen, waren ohne Erfolg.

Überblickt man die aus den Aziden der untersuchten Mono- und Dialkylessigsäuren, der Isobuttersäure (Dimethylessigsäure)(VIII), der Isobutylessigsäure (IX), der Äthylisobutylessigsäure (VI), der Isoamylessigsäure (I) und der Isobutylisoamylessigsäure (X) dargestellten symm. Dalkylharnstoffe, so sieht man, daß die Schmelzpunkte entweder sehr tief (gegen 40°) oder sehr hoch (bis zu 230°) liegen. Und zwar ergibt sich die allgemeine Regel, daß die Monoalkylessigsäuren, welche die Gruppe —CH_2.CO.OH enthalten, die tiefschmelzenden Harnstoffe liefern, während die Dialkylessigsäuren mit der Gruppe >CH.CO.OH die hoch schmelzenden Harnstoffe ergeben.

Was schließlich die von uns mehrfach beobachtete Bildung von Säureamiden bzw. von Monoalkylharnstoff beim Verkochen der ätherischen Lösung der Azide mit Wasser anbetrifft, so läßt sich dafür eine befriedigende Erklärung nur schwer geben. Das Amid kann aus dem Azid offenbar nur durch Einwirkung von Ammoniak unter Austritt von Stickstoffwasserstoff hervorgehen; letzterer ließ sich dabei in der Tat nachweisen. In ähnlicher Weise dürfte die Bildung von Monoalkylharnstoff auf einer Anlagerung von Ammoniak an das zunächst aus dem Azid unter Stickstoffabspaltung entstandene Isocyanat beruhen. Woher stammt aber in beiden Fällen das erforderliche Ammoniak?

I. Hydrazid und Azid der Isoamylessigsäure

(Bearbeitet von **Wilhelm Sieber**[1])

Isoamyl-essigsäure-hydrazid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$

Der erforderliche Isoamylessigsäureäthylester wurde nach Paal und Hoffmann[2]) dargestellt: Aus Isoamylbromid und Natriummalonester wurde zunächst Isoamylmalonester bereitet, dieser zu Isoamylmalonsäure verseift, letztere sodann durch Erhitzen in Isoamylessigsäure übergeführt und diese endlich mit alkoholischer Salzsäure verestert.

Isoamylmalonsäurediäthylester. 23 g Natrium werden in 400 ccm absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit 160 g Malonsäurediäthylester versetzt. In das auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmte Gemisch läßt man aus einem Tropftrichter unter öfterem Umschütteln 170 g Isoamylbromid langsam zufließen und erhitzt noch etwa eine Stunde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion. Sodann wird das ausgeschiedene Bromnatrium abgesaugt, mit etwas heißem absolutem Alkohol nachgewaschen, der Alkohol aus dem Filtrat

---

[1]) Vgl. Wilhelm Sieber, „Über Isoamylessigsäureazid und alkylierte Malonazidsäuren (Umwandlung der letzteren in α-Aminosäuren)". Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Ber. **23**, 1497 (1890).

in einem Kochsalzbade abdestilliert und der Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Der abgeschiedene Ester wird von der wäßrigen Schicht getrennt und die wäßrige Lösung zweimal ausgeäthert. Man gießt den Ätherauszug zum Ester und trocknet die gesamte ätherische Lösung über Nacht mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei der reine Isoamylmalonsäurediäthylester unter 12 mm Druck bei 118—130° übergeht. Erhalten: 179 g, entsprechend 78% der Theorie.

Isoamylmalonsäure. 100 g Isoamylmalonester werden in kleinen Portionen in eine Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade und öfterem Umschwenken eingetragen. Man erhitzt das Gemisch, bis der ganze Alkohol vertrieben ist, fügt 100 ccm Wasser hinzu, läßt erkalten und gibt unter Kühlung eine Lösung von 150 ccm 37 prozent. Salzsäure in 300 ccm Wasser hinzu. Die wäßrige Lösung wird dreimal ausgeäthert und der Äther im Vakuum vertrieben. Das hinterbleibende Öl erstarrt im Exsiccator rasch zu einer krystallinischen Masse. Eine aus Benzol-Ligroin umkrystallisierte Probe schmolz bei 93° unter Zersetzung. Erhalten: 68 g oder 90% der Theorie.

Isoamylessigsäure. 367 g rohe Isoamylmalonsäure werden im Fraktionierkolben allmählich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis die flüssig gewordene Masse kein Kohlendioxyd mehr entwickelt. Beim Destillieren geht reine Isoamylessigsäure bei 212° und 762 mm über. Ausbeute: 247 g oder 92% der Theorie.

Isoamylessigsäureäthyster. 247 g Isoamylessigsäure werden in 400 ccm Alkohol gelöst und Salzsäuregas unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Das Gemisch wird dann mit etwa dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Ester wird von der wäßrigen Schicht getrennt, die Lösung ausgeäthert, der ätherische Auszug mit dem Ester vereinigt und die Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Isoamylessigsäureäthylester siedet unter 18,5 mm Druck bei 75—76°, unter 13,5 mm Druck bei 71°.

Erhalten 257,2 g vom Sdp. 71—80° unter 13,5 mm Druck, entsprechend 84 % der Theorie.

Zur Überführung in Isoamylessigsäurehydrazid werden 100 g Isoamylessigsäureäthylester mit 56 g frisch destilliertem Hydrazinhydrat und 5 ccm absolutem Alkohol 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das flüssige Produkt fängt im Exsiccator über Schwefelsäure nach einigen Stunden an langsam zu erstarren. Nach 4—5 Tagen ist die Masse, welche man zweckmäßig öfters umrührt, fest und trocken. Das so erhaltene, pulverisierte Hydrazid schmilzt bei 37—40°. Ausbeute: 97 g. Es ist äußerst leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform; in kaltem Petroläther löst es sich etwas schwerer, sehr leicht in heißem und scheidet sich beim Abkühlen in Form von Öltröpfchen wieder aus, die aber nicht mehr erstarren. Das Hydrazid konnte also nicht umkrystallisiert werden und wurde deshalb zur Analyse in das Hydrochlorid übergeführt.

Dieses fällt beim Versetzen einer konz. ätherischen Lösung des Hydrazids mit überschüssiger gesättigter ätherischer Salzsäure unter Kühlung sofort in weißen, silberglänzenden Schuppen aus. Diese werden abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und über Kali im Exsiccator getrocknet. Das hygroskopische Salz schmilzt bei 174° unter Gasentwicklung, sintert aber schon bei 115° zusammen.

I. 0,1062 g gaben 14,7 ccm N bei 13° und 753,5 mm.
0,4136 g „ 0,3286 g AgCl.
II. 0,4652 g „ 0,3692 g AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{17}ON_2Cl$ (180,46):	Gefunden: I.	II.
N	15,51	16,13	— %
Cl	19,64	19,65	19,63 „

Benzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd fast sofort als dichte, flockige Masse aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem 50prozent. Alkohol erhält man schöne, dünne, weiße Schuppen vom Schmp. 93°.

I. 0,1438 g gaben 0,3814 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.
0,2854 g „ 29,9 ccm N bei 14° und 764 mm.
II. 0,2340 g „ 24,7 ccm N bei 15° „ 759 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}ON_2$ (232,0):	Gefunden: I.	II.
C	72,41	72,41	— %
H	8,62	8,59	— „
N	12,07	12,33	12,28 „

Symm. Diisoamylacetyl-hydrazin,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$

5 g Isoamylacethydrazid werden in absolutem Alkohol gelöst und allmählich unter Erwärmen mit Jod versetzt, bis die Jodfarbe nicht mehr verschwindet. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas schwefliger Säure stark eingedampft und das sekundäre Hydrazid mit viel Wasser als weißer Niederschlag gefällt. Dieser wird aus verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 123°. Sehr schwer löslich in Wasser.

0,1282 g gaben 11,8 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{28}O_2N_2$ (256,0):	Gefunden:
N 10,93	10,65 %

Isoamyl-essigsäure-azid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.N_3$

30 g salzsaures Hydrazid werden in 200 ccm Wasser gelöst und durch Eisstücke gut abgekühlt. Nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Salzsäure läßt man langsam unter öfterem Umschütteln eine gleichfalls gut gekühlte Lösung von 17 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser zufließen. Das Azid scheidet sich sofort flockig weiß aus. Sobald die Lösung etwas wärmer wird, ballt es sich zusammen und wird nach kurzem Stehen ölig. Man überschichtet daher am besten von Anfang an mit 250 ccm Äther, in dem das sich ausscheidende Azid beim Umschwenken sich leicht auflöst. Die saure wäßrige Lösung wird nochmals ausgeäthert, die ätherischen Auszüge mit etwas Wasser gewaschen, durch ein doppeltes Filter filtriert und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten das Azid als Öl, das beim Abkühlen in Eis nicht erstarrt. Es riecht stechend, verpufft auf dem Spatel und ist in Alkohol und indifferenten Lösungsmitteln leicht lös-

lich. Die rohen ätherischen Azidlösungen wurden gleich weiter verarbeitet, die Substanz selbst in größeren Mengen nicht isoliert.

Die salzsaure wäßrige Lösung, aus der das Azid gewonnen war, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heißem absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Abkühlen und Einengen ganz geringe Mengen einer krystallinischen Verbindung vom Schmp. 123° aus, die mit dem oben beschriebenen sekundären Hydrazid identisch war.

Isohexyl-carbaminsäure-äthylester, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.OC_2H_5$

Die trockene ätherische Azidlösung aus 30 g salzsaurem Hydrazid wurde mit 400 ccm absolutem Alkohol 2—3 Stunden gekocht, während zugleich der Äther langsam abdestilliert wurde. Nach Beendigung der Gasentwicklung hinterließ die alkoholische Lösung beim Eindunsten im Vakuum 20 g gelbbraunes Öl. Dieses wurde unter 13 mm fraktioniert.

10 g Rohurethan gaben folgende Fraktionen: I. Bis 121,5°, wenige Tropfen; II. 121,5—125°, 6,2 g; III. von 125° an stieg die Temperatur andauernd; bei 140° ging eine geringe Menge über, aus der sich weiße Krystalle in den kälteren Teilen des Apparates absetzten. Dieser Körper wurde aber nicht weiter untersucht. Die Hauptmenge (II) wurde nochmals fraktioniert, 5 g dieser Fraktion gingen bei 122° konstant über und erwiesen sich als reines Urethan. Isohexylcarbaminsäureäthylester ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche im Vakuum unzersetzt siedet und einen angenehmen fruchtessenzähnlichen Geruch besitzt. Es ist beim Aufbewahren vollkommen haltbar.

0,4556 g gaben 1,0460 g CO_2 und 0,4494 g H_2O.
0,2050 g „ 14,6 ccm N bei 13° und 757,5 mm.

Berechnet für $C_9H_{19}O_2N$ (173,0):		Gefunden:
C	62,43	62,61 %
H	11,07	11,04 „
N	8,09	8,34 „

Isoamylessigsäureazid und Wasser: Isoamyl-essigsäure-amid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$

Beim Verkochen der ätherischen Azidlösung mit Wasser entsteht ein weißer, in silberglänzenden Blättchen krystallisierender Körper vom Schmp. 103°, der nicht die Zusammensetzung des erwarteten Diisohexylharnstoffs besitzt. Er läßt sich aus Ligroin umkrystallisieren und sublimiert im Vakuum unzersetzt. Dieselbe Verbindung entsteht auch als Nebenprodukt bei der Urethan- und Isocyanatbildung aus dem Isoamylacetazid. Analyse IV wurde mit einer auf letzterem Wege erhaltenen Substanz ausgeführt. Nach Analyse und Verhalten stellt dieser Körper das Amid der Isoamylessigsäure dar, das auf anderem Wege bereits Fournier[1]) dargestellt hat.

I. 0,2146 g gaben 0,5138 g CO_2 und 0,2288 g H_2O.
0,2186 g „ 20,9 ccm N bei 13,5° und 748 mm.
II. 0,2786 g „ 26,1 ccm N bei 16° und 761,5 mm.
III. 0,2268 g „ 21,7 ccm N bei 17° „ 758 mm.
IV. 0,1671 g „ 16,0 ccm N bei 19° „ 743 mm.

	Berechnet für $C_7H_{15}ON$ (129):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	65,10	65,30	—	—	—	%
H	11,60	11,93	—	—	—	„
N	10,85	11,07	10,89	11,05	10,94	„

Hydrolyse.[2]) 0,4531 g Isobutylessigsäureamid wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure 2—3 Stunden im Rohr auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres zeigte sich kein Druck. Der Bombeninhalt wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, die ölig abgeschiedene Isoamylessigsäure mit Äther aufgenommen und die salzsaure Lösung noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die salzsaure Flüssigkeit hinterließ beim Eindampfen reines Chlorammon. Beim Abdestillieren der ätherischen Lösung blieb Isoamylessigsäure zurück, die mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat als Silbersalz, $C_6H_{13}.CO_2Ag$, gefällt wurde.

	Berechnet:	Gefunden:
NH_4Cl	0,1879 g	0,1910 g
$C_6H_{13}.CO_2Ag$	0,8324 g	0,830 g

[1]) Bull. soc. chim. [4] 5, 920 (1911).

[2]) Obige Analyse IV sowie die Spaltung des Amids mit Salzsäure hat später Herr Hambsch im hiesigen Institut ausgeführt.

Isoamylessigsäureazid und Anilin

Beim Versetzen der trockenen ätherischen Azidlösung mit frisch destilliertem Anilin fällt nach kurzer Zeit wenig von einem schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Körper aus, der, abgesaugt und getrocknet, bei 185—190° sich dunkelbraun färbt und bei 195° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt. Das Produkt ist äußerst leicht löslich in Wasser und spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge sofort Anilin ab. Die Substanz enthielt bedeutend mehr Stickstoff, als sich für Isoamylessigsäureanilid (6,83%) und auch für Isohexylphenylharnstoff (12,2%) berechnet.

I. 0,1508 g gaben 24,0 ccm N bei 15° und 751,5 mm.
II. 0,1712 g „ 27,0 ccm N bei 17° „ 737 mm.

		I.	II.
Gefunden:	N	18,34	17,69%

Spaltung des Isohexylurethans mit Kalk

15 g rohes Isohexylurethan wurden mit 150 g gebranntem Kalk verrieben und in einer tubulierten Retorte aus schwer schmelzbarem Glase auf freier Flamme erhitzt. Es destillierte ein schwach gelb gefärbtes, stark nach Ammoniak riechendes Öl in einer Menge von 11—12 g über. Die Destillate aus mehreren Versuchen wurden zusammen unter gewöhnlichem Druck fraktioniert: I. Fraktion: bis 125°; Hauptmenge, farblos. II. Fraktion: 125—140°; geringe Menge, farblos. Die I. Fraktion wurde 4 Tage lang über Ätzkali getrocknet und für sich bei gewöhnlichem Druck nochmal fraktioniert (21,3 g): Fraktion 1: bis 110°; 11,7 g. Fraktion 2: 110—115°; 4,7 g. Fraktion 3: 115—120°; 2,0 g. Bei höherem Erhitzen trat Zersetzung ein. Fraktion 1 wurde 1 Monat lang über Ätzkali getrocknet und nochmals destilliert, wobei der Siedepunkt bis 113° stieg.

III. Fraktion: Das über 140° Siedende wurde im Vakuum unter 12 mm Druck weiter fraktioniert:

Fraktion 1: bis 60°, farblos;
„ 2: 60—115°, „ ;
„ 3: 118—173°, schwach gelb;
„ 4: 173—185°, „ „ .

Diese 4 Fraktionen wurden wieder vereinigt, im Scheidetrichter in Äther gelöst und zweimal kräftig mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, um die vorhandene Aminbase als

salzsaures Salz zu entziehen. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, hinterließ aber nur eine sehr kleine Menge von unreinem salzsauren Isohexylamin mit den später beschriebenen Eigenschaften. Die ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 9 mm fraktioniert.

Fraktion a): bis 110°, wenig Tropfen, farblos;
„ b): 110—125°, Hauptmenge, farblos;
„ c): 125—200°, Temperatur steigt sehr schnell, hellgelb.

Die Fraktion b), welche nach dem Erhitzen mit Kalium die Berliner Blaureaktion zeigte, wurde für sich bei 10 mm Druck fraktioniert, wobei die Hauptmenge bei 120—125° überging. Diese Fraktion erwies sich als reines, bei der Destillation mit Kalk nicht angegriffenes Urethan, denn beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr wurde daraus die berechnete Menge salzsaures Isohexylamin erhalten. Die zwei anderen Fraktionen wurden nicht weiter untersucht.

Von den 3 Fraktionen 1, 2 und 3 aus der ursprünglichen Fraktion I wurden salzsaure Salze hergestellt und auf den Chlorgehalt geprüft. Letzterer war um 1,9—3,2% höher, als sich für salzsaures Isohexylamin berechnet.

Beim Vermischen der beim Erhitzen von Isohexylurethan mit Kalk erhaltenen nochmals destillierten Fraktion 2 (110—115°) mit Phenylisocyanat wurde ein Körper erhalten, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 78—80° schmolz und also wahrscheinlich noch nicht ganz reinen symm. Isohexylphenylharnstoff darstellte, der nach Sabatier und Senderens[1]) in reinem Zustande bei 84° schmilzt.

Die unvollkommene Spaltung des Urethans durch Erhitzen mit Kalk, die Bildung von vielen Nebenprodukten neben nur sehr geringen Mengen von Isohexylamin und die Tatsache, daß keine einzige Fraktion von konstantem Siedepunkt erhalten werden konnte, zeigen, daß, wenigstens in diesem Falle, die so oft mit gutem Erfolg durchgeführte Spaltung eines Urethans mit Kalk für die Gewinnung der primären Base nicht geeignet ist.

[1]) Compt. rend. 140, 484 (1908).

Spaltung des Isohexylurethans mit Salzsäure

Nach 6 stündigem Kochen des Urethans mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler waren die Schichten noch getrennt. Die salzsaure Lösung gab beim Eindampfen kein Isohexylaminhydrochlorid. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure dagegen löste sich das Urethan auf und beim nachherigen Eindampfen wurde eine beträchtliche Menge salzsaures Isohexylamin gewonnen. Am besten gelingt die Spaltung beim Erhitzen des Urethans mit wäßriger konz. Salzsäure auf höhere Temperatur unter Druck.

5 g Urethan wurden mit 20 ccm 37 prozent. Salzsäure in der Bombe 5—6 Stunden auf 110—120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs entwich Kohlendioxyd unter starkem Druck. Die homogene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der krystallinische, braune Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst und durch Kochen mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade hinterblieb das nur noch ganz schwach gefärbte salzsaure Amin in quantitativer Ausbeute. Erhalten: 3,8 g. Das Rohprodukt wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit viel Äther gefällt. Isohexylaminhydrochlorid scheidet sich dann in dünnen, glänzenden Schuppen aus, die in Äther sehr schwer, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich sind, bei 190° zusammensintern und bei etwa 220° unter Braunfärbung und teilweisem Sublimieren schmelzen.

0,1808 g gaben 0,1878 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{16}NCl$ (137,58):		Gefunden:
Cl	25,77	25,70 %

Isohexyl-amin, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$

5 g salzsaures Isohexylamin werden in einer dickwandigen Flasche mit 150 ccm absolutem Äther überschichtet und mit 50 Tropfen Wasser versetzt. Unter Schütteln gibt man dann etwa 10 g reinsten Ätzkalis in Stückchen zu, wobei das Kali mit dem feuchten Salz Klumpen bildet und schließlich an den Wandungen des Gefäßes verschmiert. Am nächsten Tage

werden noch weitere 10—15 g Kali hinzugefügt. Nach nochmaligem 24 stündigem Stehen wird die ätherische Lösung durch ein doppeltes Filter filtriert, der Rückstand dreimal mit absolutem Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert und die zurückbleibende Aminbase bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Fast die ganze Menge ging bei 122—123° über. Erhalten: 2,45 g entsprechend 66,6% der Theorie.

0,1464 g gaben 0,3788 g CO_2 und 0,1948 g H_2O.
0,2462 g „ 28,1 ccm N bei 13° und 748,5 mm.

Berechnet für $C_6H_{15}N$ (101,13):		Gefunden:
C	71,20	70,50%
H	14,95	14,89 „
N	13,85	13,25 „

Eine kleine Menge der erhaltenen Base wurde mit überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und das so zurückerhaltene Hydrochlorid analysiert.

0,3048 g gaben 0,3168 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{16}NCl$ (137,58):		Gefunden:
Cl	25,77	25,01%

Sabatier und Senderens[1]) haben das gleiche Isohexylamin aus Isoamylcyanid durch katalytische Reduktion dargestellt und auch bereits mehrere Salze und andere Derivate kurz beschrieben. Die aus dem Isoamylessigsäureazid gewonnene Base wurde noch weiter durch folgende Verbindungen charakterisiert:

Chloroplatinat. Man versetzt eine konz. wäßrige Lösung des Hydrochlorids mit 10prozent. Platinchloridlösung im Überschuß. Das Salz fällt sofort aus und wird durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser in schönen, gelben Plättchen erhalten, welche über 200° schwarz werden ohne zu schmelzen.

0,0656 g gaben 0,0208 g Pt.

Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2Cl_6Pt$ (612,22):		Gefunden:
Pt	31,86	31,71%

Quecksilberchloridverbindung. Fällt aus der wäßrigen Lösung von salzsaurem Isohexylamin mit Quecksilberchlorid als weißer Niederschlag aus und krystallisiert aus heißem Wasser in farblosen Tafeln vom Schmp. 185—187°.

---

[1]) Compt. rend. 140, 484 (1908).

0,1066 g gaben 0,1006 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{15}NCl_2Hg$ (372,64):		Gefunden:
Cl	22,95	23,35 %

Pikrat. Scheidet sich beim Vermischen der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit kaltgesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung aus. Aus heißem Wasser erhält man gelbe Blättchen vom Schmp. 123—125°, die sich sehr leicht in Alkohol und recht schwer in Äther lösen.

0,1340 g gaben 20,3 ccm N bei 18° und 755,5 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_7N_4$ (330,18):		Gefunden:
N	16,97	17,35 %

Symm. Isohexylphenylharnstoff. Gleiche Moleküle Isohexylamin und Phenylisocyanat gaben unter Erwärmung einen krystallinischen Kuchen, der aus verdünntem heißen Alkohol umkrystallisiert wurde. Kleine Tafeln, die in Übereinstimmung mit Sabatier und Senderens[1]) bei 84° schmolzen.

Isohexyl-isocyanat,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.N:CO$

Die ätherische Azidlösung aus 30 g salzsaurem Hydrazid wird mit 100 ccm alkohol- und wasserfreiem Chloroform 2 bis 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht und der Äther dabei wie bei der Urethandarstellung langsam abdestilliert. Nach dem Abtreiben des Chloroforms bleibt das Isocyanat zurück und geht bei 50° als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Die reine Verbindung verändert sich kaum beim Aufbewahren. Sie besitzt einen äußerst unangenehmen, stechenden, die Augen und Schleimhäute stark reizenden Geruch. Erhalten: 5 g destilliertes Produkt entsprechend 18 % des angewandten Hydrazids.

0,4086 g gaben 0,9884 g CO_2 und 0,3812 g H_2O.
0,3230 g „ 29,70 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $C_7H_{13}ON$ (127,11):		Gefunden:
C	66,19	65,97 %
H	10,30	10,44 „
N	11,01	10,86 „

[1]) Compt. rend. **140**, 484 (1908).

Symm. Diisohexyl-harnstoff,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$

3 g Isocyanat werden mit 2,4 g Isohexylamin versetzt. Unter starker Selbsterwärmung erstarrt das Gemisch nach dem Abkühlen zu einer weißen, krystallinischen Masse, welche nach dem Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol schöne Krystalle vom Schmp. 44° liefert. Diisohexylharnstoff ist unlöslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

I. 0,1278 g gaben 0,3197 g CO_2 und 0,1407 g H_2O.
0,1782 g „ 19,2 ccm N bei 18° und 740 mm.
II. 5,115 mg „ 0,536 ccm N „ 16° „ 742 mm.
III. 5,391 mg „ 0,568 ccm N „ 18° „ 744 mm.
IV. 0,2800 g „ 30,0 ccm N „ 15° „ 756 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{28}ON_2$ (228,24):		Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	68,42	68,22	—	—	—	%
H	12,28	12,32	—	—	—	„
N	12,28	12,33	12,08	12,10	12,41	„

Hydrolyse.[1]) Der erhaltene Diisohexylharnstoff wurde mit konz. Salzsäure im Rohr 4 Stunden auf 125° erhitzt, die homogene Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und das zurückbleibende salzsaure Isohexylamin gewogen. Das abgespaltene Kohlendioxyd wurde in einem besonderen Versuch durch Erhitzen des Harnstoffes mit 50 prozent. Schwefelsäure im Rohr nach vorsichtigem Öffnen in einer Volhardschen Vorlage mit Barytwasser annähernd quantitativ aufgefangen.

0,4251 g gaben 0,519 g salzsaures Isohexylamin; ber. 0,5126 g.
0,5138 g „ 0,620 g „ „ ; ber. 0,6195 g.

Wie bereits oben bemerkt, konnte dieser Harnstoff merkwürdigerweise aus Isoamylessigsäureazid nicht durch Kochen mit Wasser erhalten werden; vielmehr entstand hierbei nur Isoamylessigsäureamid. Ganz glatt verläuft die Bildung des Harnstoffs aber, wenn man fertiges Isohexylisocyanat mit Wasser kocht.

---

[1]) Die Analysen I, II und III sowie die quantitative Spaltung mit Salzsäure hat später Herr Hambsch im hiesigen Institut ausgeführt.

Isohexyl-ureidoessigsäure-äthylester,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5$

2 g Isohexylisocyanat wurden mit 1,62 g Glycinäthylester[1]) versetzt. Unter starker Selbsterwärmung trat Mischung ein. Am nächsten Tag war das Öl zu prächtigen, langen Nadeln erstarrt, die auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol zweimal umkrystallisiert wurden. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. Schmp. 48—50°. Nur dieses eine Mal wurde das Additionsprodukt in krystallinischem festen Zustande erhalten, bei 6—8 anderen Versuchen blieb das wieder unter lebhafter Erwärmung entstandene Produkt trotz aller Bemühungen ölig und färbte sich bald bräunlich.

I. 0,1344 g gaben 14,5 ccm N bei 13° und 757,5 mm.
II. 0,1974 g „ 21,1 ccm N „ 16° „ 758,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{22}O_3N_2$ (230,20):		Gefunden: I.	II.
N	12,17	12,65	12,37 %

Isohexyl-ureido-essigsäure,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.NH.CH_2.CO.OH$

Das flüssige Einwirkungsprodukt von Glycinester auf Isohexylisocyanat wurde mit etwa dem dreifachen Volumen Kalilauge (1 : 1) versetzt und das Gemisch 3 Stunden lang auf der Flamme unter Rückfluß zum schwachen Sieden erhitzt. Am nächsten Tage hatte sich auf der Kalilauge eine strahlenförmig krystallisierte Masse ausgeschieden. Der ganze Kolbeninhalt wurde in etwa dem 3 fachen Volumen Wasser gelöst, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, mit Äther dreimal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum vertrieben. Der ölige Rückstand erstarrte im Exsiccator bald zu einer krystallinischen Masse. Die so erhaltene Isohexylureidoessigsäure löst sich sehr leicht in Äther und Alkohol und krystallisiert aus heißem Wasser in glänzenden Blättern, welche ohne Zersetzung bei 121—123° schmelzen.

0,0694 g gaben 8,9 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für $C_9H_{18}O_3N_2$ (202,16):		Gefunden:
N	13,86	14,54 %

[1]) E. Fischer, Ber. 34, 436 (1901).

Isohexyl-ureido-essigsäure-hydrazid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$

Eine Mischung von Hydrazinhydrat und Isohexylureidoessigester erstarrt nach einigem Stehen im Exsiccator zu einem weißen, festen Körper, der bei 115—116° schmilzt und in Alkohol und Äther sehr leicht, in kaltem Wasser dagegen schwer löslich ist. Eine heiße, wäßrige Lösung des Hydrazids erstarrt beim Abkühlen zu einer gallertartigen Masse.

Die Benzalverbindung scheidet sich sofort beim Schütteln der salzsauren Lösung obigen Hydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd als weißer, flockiger Körper aus, und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ein weißes, krystallines Pulver vom Schmp. 211°.

0,2004 g gaben 32,4 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{24}O_2N_4$ (304,23):		Gefunden:
N	18,42	18,70 %

Eine Probe des Hydrazids wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung gut abgekühlt und Natriumnitrit hinzugefügt. Der erhaltene weiße, flockige Niederschlag war in Äther sehr leicht löslich und verschmierte leicht. Er stellte jedenfalls Isohexylureidoessigsäureazid dar.

Isohexylureidoessigester und Ammoniak

Eine kleine Menge des Esters wurde mit konz. wäßrigem Ammoniak versetzt. Nach einiger Zeit bildete sich eine gallertartige Masse, die, auf Ton abgepreßt und getrocknet, den Schmp. 130—132° zeigte und wahrscheinlich Isohexylureidoessigsäureamid darstellte.

II. Hydrazid und Azid der Äthylisobutylessigsäure

(Bearbeitet von **Fanny Nadenheim**[1])

Äthyl-isobutyl-essigsäure-hydrazid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).CO.NH.NH_2$

Der erforderliche Äthylisobutylessigsäureäthylester wurde folgendermaßen dargestellt: Zunächst wurde nach den Angaben von E. Fischer und Schmitz[2]) aus Isobutylbromid und Natriummalonester Isobutylmalonester bereitet, dieser mit Jodäthyl in den noch unbekannten Äthylisobutylmalonester übergeführt und letzterer zu Äthylisobutylmalonsäure verseift; aus dieser wurde durch Erhitzen Äthylisobutylessigsäure gewonnen und letztere endlich mit alkoholischer Salzsäure verestert.

Äthylisobutylmalonsäurediäthylester. 14,5 g Natrium werden in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und 135 g Isobutylmalonester und 102,5 g Jodäthyl zugegeben. Die Mischung wird 6—7 Stunden bis zur neutralen Reaktion am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und nach dem Abtreiben des Äthers das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Sdp. 121 bis 124° bei 13 mm. Ausbeute: 113 g, entsprechend 74% der Theorie.

0,1551 g gaben 0,3632 g CO_2 und 0,1365 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{24}O_4$ (244):		Gefunden:
C	63,93	63,87 %
H	9,83	9,84 „

Äthylisobutylmalonsäure. 100 g obigen Esters werden mit 138 g Ätzkali (6 Mol) in 160 ccm Wasser versetzt und unter häufigem Umschütteln im Schliffkolben am Rückflußkühler ge-

---

[1]) Vgl. Fanny Nadenheim, „Über das Hydrazid und Azid der Isobutyl-Äthylessigsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1918. Druck von I. Hörning. Die Arbeit enthält mehrere irrtümliche Angaben, wie noch Herr Geheimrat Curtius selbst in einer eingehenden Nachprüfung teilweise unter Mitwirkung von Herrn Hambsch festgestellt hat. Im nachfolgenden gebe ich natürlich nur diese späteren, einwandfreien Beobachtungen wieder. Darapsky.

[2]) Ber. 39, 351 (1906).

kocht. Nach etwa einer Stunde erstarrt plötzlich die ganze Masse. Der Alkohol wird sodann auf dem Wasserbad vertrieben, der Rückstand in Wasser gelöst und eine Mischung von 250 ccm 37 prozent. Salzsäure in dem gleichen Volumen Wasser hinzugefügt. Die wäßrige Lösung wird 3—4mal ausgeäthert, die ätherischen Auszüge vereinigt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers bleibt Äthylisobutylmalonsäure zunächst als Öl zurück, das im Exsiccator im Verlauf von 5—6 Stunden zu einer gelblichen, krystallinen Masse erstarrt. Die Säure wird aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert. Schmelzpunkt 97—98°.

0,1469 g gaben 0,3108 g CO_2 und 0,1095 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_{16}O_4$ (188):		Gefunden:
C	57,44	57,70 %
H	8,51	8,34 „

Äthylisobutylessigsäure. Rohe Äthylisobutylmalonsäure wird im Fraktionierkolben auf etwa 10° über den Schmelzpunkt so lange erhitzt, als noch Kohlendioxyd entweicht, und die erhaltene Äthylisobutylessigsäure durch Destillation unter gewöhnlichem Druck gereinigt. Sdp. 213—219° bei 746 mm. Ausbeute: 42 g oder 72 % der Theorie. Die Säure wurde nach der Acetessigestersynthese bereits von Guye und Jeanprêtre[1]) dargestellt, die bei 729 mm Druck einen Siedepunkt von 219 bis 220° fanden. Äthylisobutylessigsäure bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von saurem Geruch, die sich in Soda unter Aufbrausen löst. Sie ist in Wasser fast unlöslich, mit Äther und Alkohol dagegen mischbar.

0,1659 g gaben 0,4049 g CO_2 und 0,1618 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2$ (144):		Gefunden:
C	66,66	66,56 %
H	11,11	10,92 „

Das Ammoniumsalz, durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Eindampfen erhalten, bildet eine in Wasser leicht lösliche, strahlig krystalline Masse. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Ammoniumsalzes fällt das licht-

[1]) Bull. soc. chim. (3) **13**, 183 (1895).

beständige, in Wasser unlösliche Silbersalz aus, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,0826 g gaben 0,0358 g Ag.

Berechnet für $C_8H_{15}O_2Ag$ (250,88):		Gefunden:
Ag	43,00	43,34 %

Äthylisobutylessigsäureäthylester. Eine Lösung von 30 g Äthylisobutylessigsäure in 100 ccm absolutem Alkohol wird unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Der Alkohol wird sodann abdestilliert, der Rückstand mit ungefähr dem doppelten Volumen Wasser versetzt und der als Öl ausgeschiedene Ester von der wäßrigen Schicht getrennt. Letztere wird noch dreimal ausgeäthert, der ölige Ester mit den ätherischen Auszügen vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht Äthylisobutylessigester bei 178° unter 747 mm über. Erhalten: 22,5 g entsprechend 64 % der Theorie. Der Ester bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die in Wasser unlöslich und mit Alkohol oder Äther in jedem Verhältnis mischbar ist.

0,1290 g gaben 0,3294 g CO_2 und 0,1347 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2$ (172):		Gefunden:
C	69,76	69,64 %
H	11,62	11,68 „

Zur Darstellung von Äthylisobutylessigsäurehydrazid werden 25,8 g Äthylisobutylessigester in einer Volhardschen Bombe mit 9,6 g wasserfreiem Hydrazin (2 Mol.) und 5 ccm absolutem Alkohol 3 Tage lang auf 125° erhitzt. Das Reaktionsprodukt erstarrt im Exsiccator über Schwefelsäure langsam nach 2—3 Tagen, enthält aber immer noch etwas unveränderten Ester. Man saugt darum die Masse über Glaswolle scharf ab und erhitzt das Filtrat nochmals mit wasserfreiem Hydrazin. Das Rohprodukt wird aus Äther unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert. Man erhält so seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 74°. Ausbeute: 18 g, entsprechend 76 % der Theorie. Das Hydrazid ist in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht, in kaltem Ligroin dagegen schwer löslich. Es ist auch bei längerem Kochen der wäßrigen Lösung völlig beständig und reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung.

I. 0,1850 g gaben 0,4109 g CO_2 und 0,1866 g H_2O.
0,0947 g „ 9,0 ccm N bei 17° und 753,5 mm.
II. 0,1382 g „ 0,3070 g CO_2 und 0,1388 g H_2O.
0,1011 g „ 7,0 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_{18}ON_2$ (158):		Gefunden: I.	II.
C	60,75	60,58	60,63 %
H	11,39	11,29	11,25 „
N	17,72	17,97	17,89 „

Hydrochlorid. Scheidet sich aus der konz. ätherischen Lösung des Hydrazids mit überschüssiger ätherischer Salzsäure unter Eiskühlung als weiße, krystalline Masse aus, die abgesaugt, mit wenig absolutem Äther gewaschen und über Kali und Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet wird. Das Salz bildet zusammengeballte Nädelchen, die bei 90° sintern und bei 105° schmelzen. Es ist äußerst hygroskopisch, in Wasser und auch in Äther leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, in Ligroin und Benzol unlöslich.

I. 0,1224 g gaben 15,5 ccm N bei 18° und 761 mm.
0,3044 g „ 0,2262 g AgCl.
II. 0,3264 g „ 0,2415 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{19}ON_2Cl$ (194,46):		Gefunden: I.	II.
N	14,39	14,58	— %
Cl	18,23	18,38	18,30 „

Pikrat. Fällt auf Zusatz von Natriumpikratlösung zu der wäßrigen Lösung obigen Hydrochlorids als gelber Niederschlag aus und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feurig gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 79°.

0,0913 g gaben 14,3 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{21}O_8N_5$ (387):		Gefunden:
N	18,08	17,77 %

Benzalverbindung. Eine wäßrige Lösung des Hydrazids wird unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt und die ausgeschiedene flockige, weiße Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so meist prächtige, silberglänzende, beim Reiben stark elektrische Blätter vom Schmp. 73°, der nach öfterem Umkrystallisieren bis auf 76° steigt; manchmal entsteht auch ein gleich aussehendes Produkt, das aber erst bei 88° schmilzt.

I. 0,1137 g gaben 0,3044 g CO_2 und 0,0930 g H_2O.
0,0994 g „ 10,2 ccm N bei 19° und 751 mm.
II. 0,1108 g „ 0,2969 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.
0,1087 g „ 10,9 ccm N bei 15° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{22}ON_2$ (246):	Gefunden: I.	II.
C	73,17	73,02	73,08 %
H	8,94	9,15	9,14 „
N	11,38	11,60	11,63 „

o-Oxybenzalverbindung. Fällt beim Schütteln äquimolekularer Mengen von Hydrazid und Salicylaldehyd in konz. alkoholischer Lösung aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, feinen Nädelchen vom Schmp. 117°.

I. 0,1364 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 762,5 mm.
II. 0,1397 g „ 13,3 ccm N „ 18° „ 756,5 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_2N_2$ (262):	Gefunden: I.	II.
N	10,68	10,92	10,89 %

Acetonverbindung. Bleibt beim Eindunsten einer Lösung des Hydrazids in Aceton im Exsiccator als Öl zurück, das weder bei längerem Stehen noch in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt.

Acetylverbindung. Das Hydrazid wird mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt und der feste Rückstand aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert. Farblose, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 124°. Löslich in Benzol, Alkohol und warmem Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

0,1305 g gaben 16,5 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2N_2$ (200):	Gefunden:
N 14,0	14,33 %

Benzoylverbindung. Die wäßrige Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge geschüttelt und die ausgeschiedene weiße Masse abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhält man farblose Kryställchen vom Schmp. 141°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Ligroin und Benzol, unlöslich in Wasser.

I. 0,1129 g gaben 10,7 ccm N bei 15° und 750 mm.
II. 0,1211 g „ 11,3 ccm N „ 15° „ 750 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2N_2$ (262):	Gefunden: I.	II.
N	10,68	10,89	10,80 %

Symm. Diäthylisobutylacetyl-hydrazin,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).CO.NH.NH.CO.CH(C_2H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$

Das primäre Hydrazid wird in absolutem Alkohol gelöst und nach und nach die berechnete Menge alkoholischer Jodlösung hinzugefügt. Es entwickelt sich sofort Stickstoff unter gleichzeitiger spontaner Erwärmung. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die Lösung mit schwefliger Säure entfärbt und auf dem Wasserbade eingeengt. Auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich das gebildete sek. Hydrazid als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden weiße, glänzende Blättchen erhalten, die unter vorherigem Sintern bei 204° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Die gleiche Verbindung entsteht als Nebenprodukt, wenn man bei der Darstellung des primären Hydrazids aus dem Ester und wasserfreiem Hydrazin die Temperatur im Bombenofen bis auf 150° steigen läßt, und scheidet sich beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser aus, während das vorhandene primäre Hydrazid dabei in Lösung geht. Von den nachfolgenden Analysen wurde III mit einer so erhaltenen Substanz, I und II mit einer nach dem obigen aus dem primären Hydrazid und Jod gewonnenen Probe ausgeführt.

I. 0,0866 g gaben 7,7 ccm N bei 17° und 747 mm.
II. 0,1214 g „ 10,6 ccm N „ 15° „ 755 mm.
III. 0,0932 g „ 8,3 ccm N „ 17° „ 750 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_2N_2$ (284):	Gefunden: I.	II.	III.
N	9,85	10,09	10,11	10,15 %

Hydrolyse. 0,2130 g sek. Hydrazid wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Rohre 8 Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr zeigte nach dem Erkalten beim Öffnen keinen Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, wobei Äthylisobutylessigsäure sich ölig abschied; sie wurde als Silbersalz charakterisiert. Das in der salzsauren Lösung ent-

haltene Hydrazin wurde durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzaldazin (Schmp. 93°) bestimmt.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,1560 g	0,1516 g

Äthyl-isobutyl-essigsäure-azid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).CO.N_3$

20 g salzsaures Hydrazid werden in Wasser gelöst und unter Eiskühlung in eine mit Äther überschichtete Lösung von 10 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser einfließen gelassen. Das Azid scheidet sich sofort ohne jede Gasentwicklung als weißes Öl ab, das beim Umschwenken vom Äther aufgenommen wird. Man schüttelt die wäßrige Lösung noch zweimal mit Äther aus, wäscht die vereinigten ätherischen Auszüge mit Wasser und trocknet sodann über Natriumsulfat. Die ätherische Azidlösung beginnt schon in der Kälte Stickstoff zu entwickeln. Das Azid wurde darum nicht isoliert, sondern zu den folgenden Versuchen eine frisch dargestellte ätherische Lösung benutzt.

Äthylisobutylessigsäureazid und Wasser

Eine frisch bereitete ätherische Azidlösung (aus 20 g salzsaurem Hydrazid) wurde nach zweimaligem Waschen mit Wasser noch feucht mit 300 ccm Wasser allmählich erwärmt, so daß der Äther langsam abdestillierte. Dabei trat lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Schließlich wurde noch etwa 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis der stechende Geruch völlig verschwunden war. Die zuerst ausgeschiedene ölige Schicht verwandelte sich dabei allmählich in feste, dicke, weiße Brocken. Diese wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Rohprodukt (gegen 4 g) erweichte im Schmelzröhrchen bei 200° und wurde bei 215° klar. Es wurde in ziemlich viel siedendem Äther gelöst und von Spuren von Verunreinigungen abfiltriert. Beim Erkalten schieden sich etwa 2,5 g als weiße, körnige Masse wieder aus, die nunmehr bei 220° schmolz und beim Zerreiben äußerst stark elektrisch wurde. Aus dem ätherischen Filtrat fiel beim Einengen noch ein wenig der gleichen Substanz aus, schließlich erstarrte die Mutterlauge zu

einer lackartigen Masse vom Schmp. 210°. Der Körper vom Schmp. 220° wurde noch zweimal aus heißem Äther, in dem er ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert und so in feinen, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln vom Schmp. 223° erhalten. Die lackartige Masse vom Schmp. 210° war schon in kaltem Äther spielend löslich; beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbade schied sich die gesamte Substanz auf einmal ab als staubförmiges Pulver, das teilweise herausgeschleudert wurde. Beim Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt schließlich auf 215°. Beide Körper vom Schmp. 223° und 215° zeigten die Zusammensetzung des symm. Diäthylisobutylcarbinharnstoffs,

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).NH.CO.NH.CH(C_2H_5).CH_2.CH(CH_3)_2,$$

und wurden entsprechend bei der Hydrolyse mit Salzsäure quantitativ in 2 Mol. salzsaures Amin und 1 Mol. Kohlendioxyd gespalten.

I. 0,1829 g gaben 0,4716 g CO_2 und 0,2057 g H_2O.
4,067 mg „ 0,385 ccm N bei 15° und 742 mm.
II. 3,880 mg „ 0,364 ccm N bei 15° „ 740 mm.
III. 7,718 mg „ 0,728 ccm N bei 15° „ 731 mm.
IV. 4,058 mg „ 0,380 ccm N bei 14° „ 740 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{32}ON_2$ (256):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	70,31	70,32	—	—	—	%
H	12,50	12,58	—	—	—	„
N	10,93	10,95	10,83	10,76	10,84	„

Hydrolyse. Die Substanz wurde im Rohr mit konz. Salzsäure 4 Stunden auf 120—125° erhitzt. Die klare Lösung wurde sodann von Spuren von Humus abfiltriert, eingedampft und das zurückbleibende salzsaure Äthylisobutylcarbinamin gewogen. In einem besonderen Versuche wurde ferner das beim Erhitzen im Rohr mit 50prozent. Schwefelsäure entwickelte Kohlendioxyd annähernd quantitativ bestimmt.

0,3403 g (Schmp. 223°) gaben 0,405 g salzs. Amin; ber. 0,4028 g.
0,4421 g („ 215°) „ 0,521 g „ „ ; „ 0,5233 g.

Das wäßrige Filtrat von dem zunächst erhaltenen Gemisch der beiden isomeren Harnstoffe wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterließen beim Verdunsten spießige Krystalle (gegen 2 g) vom Schmp. 76—80°, die nach dem Abpressen auf Ton zuerst aus Äther und dann aus heißem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert

wurden. Man erhielt so lange, spießige Nadeln vom Schmp. 88°. Dieser Körper erwies sich durch die Analyse und den quantitativen Zerfall in ein Gemenge von je 1 Mol. Äthylisobutylessigsäure und Chlorammonium bei der Spaltung mit Salzsäure als Äthylisobutylessigsäureamid,

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).CO.NH_2.$$

I. 0,0827 g gaben 7,3 ccm N bei 25° und 740 mm.
II. 4,500 mg „ 0,386 ccm N bei 20° und 750 mm.

	Berechnet für $C_8H_{17}ON$ (143):	Gefunden: I.	II.
N	9,79	9,91	9,86 %

Hydrolyse. 0,4132 g wurden 2—3 Stunden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres zeigte sich keinerlei Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt, die ölig abgeschiedene Äthylisobutylessigsäure ausgeäthert, über das Ammonium- in das schwer lösliche Silbersalz übergeführt und als solches gewogen. Die salzsaure wäßrige Lösung hinterließ beim Eindampfen reines Chlorammon.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_7H_{15}.CO_2Ag$	0,7253 g	0,720 g
NH_4Cl	0,1545 g	0,1583 g

Äthyl-isobutyl-carbin-isocyanat,

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).N:CO$$

Eine frische ätherische Azidlösung (aus 15 g salzsaurem Hydrazid) wurde nach zweimaligem Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet, wobei bereits Stickstoffentwicklung einsetzte. Nach 12stündigem Stehen wurde die Lösung langsam abdestilliert; der übergehende Äther enthielt keine Spur von Stickstoffwasserstoff. Die rückständige Flüssigkeit wurde sodann unter gewöhnlichem Druck fraktioniert: I. Fraktion bis 130°; II. Fraktion 130—155°; III. Fraktion 155—200°, Hauptmenge. Das im Fraktionskolben zurückgebliebene Öl erstarrte beim Erkalten; durch Umkrystallisieren aus Äther wurde Diäthylisobutylcarbinharnstoff vom Schmp. 223° erhalten.

Eine erneute Destillation lieferte folgende 5 Fraktionen:

1. bis 140°, Vorlauf;
2. 140—153°; etwa 1 g;
3. 153—163°, 8 g;
4. 163—170°, $1^1/_2$ g;
5. 170—210°, $1^1/_2$ g.

Die Hauptfraktion 3 gab bei nochmaliger Destillation reines Äthylisobutylcarbinisocyanat als stechend riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 165° bei 750 mm.

I. 0,1316 g gaben 0,3271 g CO_2 und 0,1221 g H_2O.
0,1348 g „ 11,1 ccm N bei 16° und 762 mm.
II. 0,1354 g „ 0,3370 g CO_2 und 0,1261 g H_2O.
0,1559 g „ 13,4 ccm N bei 18° und 760 mm.

	Berechnet für $C_8H_{15}ON$ (141):	Gefunden: I.	II.
C	68,08	67,79	67,88 %
H	10,63	10,38	10,42 „
N	9,92	9,58	9,88 „

Fraktion 4 zeigte gleichfalls noch den scharfen Geruch des Isocyanats. Aus Fraktion 5 schieden sich bei längerem Stehen einige Kriställchen des Harnstoffs vom Schmp. 223° aus, der sich also im Vakuum unzersetzt verflüchtigt hatte.

Das Isocyanat ist gegen Wasser ziemlich beständig und geht erst bei längerem Schütteln damit in den Harnstoff vom Schmp. 223° über. So war selbst nach vierwöchentlicher Einwirkung der scharfe Geruch nach Isocyanat noch nicht ganz verschwunden.

Symm. Äthylisobutylcarbin-phenyl-harnstoff,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$

Obiges Isocyanat wurde mit der berechneten Menge Anilin erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer weißen, krystallinen Masse. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden sehr schöne Nadeln vom Schmp. 100° erhalten.

0,1292 g gaben 13,7 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{22}ON_2$ (234):	Gefunden:
N 11,96	12,13 %

Äthylisobutylcarbin-carbaminsäure-äthylester,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).NH.CO.OC_2H_5$

Eine frisch dargestellte ätherische Azidlösung (aus 10 g Hydrazid, der berechneten Menge Salzsäure und $1^1/_2$ Mol. Natriumnitrit) wurde nach zweimaligem Waschen mit Wasser mit

100 ccm absolutem Alkohol versetzt und im Verdrängungsapparat erwärmt. Die Stickstoffentwicklung begann schon in der Kälte und wurde nach einstündigem Erhitzen sehr lebhaft; gegen Ende enthielt das entweichende Gas auch etwas Kohlendioxyd. Nach zwölfstündigem Erwärmen war die Reaktion beendet. Der Äther wurde nunmehr abdestilliert und der ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge (gegen 4,5 g) bei 128° unter 28 mm über. Das so erhaltene Urethan bildet eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die beim Abkühlen mit festem Kohlendioxyd glasartig erstarrt.

I. 0,1406 g gaben 0,3315 g CO_2 und 0,1415 g H_2O.
0,1607 g „ 10,3 ccm N bei 17° und 754 mm.
II. 0,1274 g „ 0,3006 g CO_2 und 0,1288 g H_2O.
0,0990 g „ 6,5 ccm N bei 17° und 774,5 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{21}O_2N$ (187):	Gefunden: I.	II.
C	64,17	64,30	64,35 %
H	11,22	11,26	11,32 „
N	7,48	7,34	7,52 „

Im Fraktionskolben blieb nur ein geringer Rückstand; er wurde in Äther gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich eine kleine Menge Diäthylisobutylcarbinharnstoff vom Schmp. 223° aus.

Äthyl-isobutyl-carbin-amin,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(C_2H_5).NH_2$

5 g obigen Urethans wurden mit 20 ccm 37 prozent. Salzsäure im Rohr 2 Tage auf 110° erhitzt. Beim Öffnen entwich Kohlendioxyd und Chloräthyl unter starkem Druck. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der trockene Rückstand in wenig heißem absolutem Alkohol gelöst, von Ungelöstem abfiltriert und aus dem Filtrat durch Zusatz von viel Äther das Hydrochlorid des Äthylisobutylcarbinamins gefällt. Ausbeute 3,5 g, entsprechend 87,5 % der Theorie. Farblose, nicht hygroskopische Krystalle, welche in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich sind. Beim Erhitzen tritt bei 177° Sintern und bei 185° Schmelzen unter Braunfärbung ein.

I. 0,1212 g gaben 10,0 ccm N bei 15° und 766 mm.
0,1140 g „ 0,1094 g AgCl.
II. 0,1218 g „ 10,0 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,1205 g „ 0,1152 g AgCl.

	Berechnet für $C_7H_{18}NCl$ (151,46):	Gefunden: I.	II.
N	9,24	9,68	9,31 %
Cl	23,41	23,74	23,65 „

Chloroplatinat. Scheidet sich auf Zugabe von Platinchlorid zu der konz. wäßrigen Lösung obigen Hydrochlorids als gelber Niederschlag aus und krystallisiert aus heißem Wasser in gelben Nadeln, die bei 180° zu sintern beginnen und oberhalb 200°, ohne zu schmelzen, dunkel werden.

I. 5,780 mg gaben 0,230 ccm N bei 18° und 759 mm.
0,1012 g „ 0,0305 g Pt.
II. 0,0996 g „ 0,0303 g Pt.

	Berechnet für $C_{14}H_{36}N_2PtCl_6$ (639,76):	Gefunden: I.	II.
N	4,68	4,57	— %
Pt	30,48	30,14	30,22 „

Pikrat. Fällt beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit kaltgesättigter Natriumpikratlösung als gelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man schöne, gelbe Nädelchen vom Schmp. 123°.

I. 0,1054 g gaben 15,3 ccm N bei 17° und 753,5 mm.
II. 0,1018 g „ 15,1 ccm N bei 18° „ 735 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O_7N_4$ (344):	Gefunden: I.	II.
N	16,27	16,61	16,48 %

Zur Überführung in die freie Base werden 5 g Hydrochlorid in einer Flasche mit 150 ccm absolutem Äther überschichtet, 10 g Ätzkali und 2,5 ccm Wasser zugegeben und anhaltend geschüttelt. Nach 12stündigem Stehen werden weitere 10—15 g Kali zugefügt. Nach weiteren 24 Stunden wird durch ein doppeltes Filter filtriert, der Rückstand mehrmals mit absolutem Äther ausgezogen und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende freie Äthylisobutylcarbinamin siedet bei 130° bis 134° unter 749 mm Druck und bildet eine scharf aminartig riechende, farblose Flüssigkeit, die aus der Luft Kohlendioxyd

anzieht und damit zu einem weißen Salz erstarrt. Spezifisches Gewicht 0,7278 bei 15°. Brechungsexponent (nach Pulfrich bestimmt) $N_{D_{21^0}} = 1{,}4160$.

I. 0,1404 g gaben 0,3746 g CO_2 und 0,1826 g H_2O.
0,1111 g „ 12,5 ccm N bei 16° und 743,5 mm.
II. 0,0949 g „ 0,2533 g CO_2 und 0,1237 g H_2O.
0,1207 g „ 13,3 ccm N bei 18° und 743,5 mm.

	Berechnet für $C_7H_{17}N$ (115):	Gefunden: I.	II.
C	73,04	72,77	72,80 %
H	14,78	14,55	14,58 „
N	12,17	12,66	12,38 „

Das Amin gibt in alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid eine weiße Fällung, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus unregelmäßig begrenzten Täfelchen besteht.

III. Hydrazide und Azide der Isobuttersäure und Isobutylessigsäure

(Bearbeitet von **Otto Hambsch**[1])

Isobuttersäure-hydrazid, $(CH_3)_2CH.CO.NH.NH_2$

Diese Verbindung wurde bereits von Stollé und Gutmann[2]) durch dreitägiges Kochen von Isobuttersäureäthylester und Hydrazinhydrat dargestellt. Schneller erhält man das Hydrazid aus dem Ester mit wasserfreiem Hydrazin.

30 g Isobuttersäureäthylester (Kahlbaum) werden mit 10 g wasserfreiem Hydrazin (berechnet 8,3 g) versetzt und 2 bis 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen zu derben Nadeln und wird über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 26,1 g. Schmp. 104°. Das Hydrazid zeigt die bekannten Eigenschaften. Es sublimiert ferner leicht und wird dabei in Form perlmutterglänzender Blättchen erhalten.

---

[1]) Vgl. Otto Hambsch, „Über die Harnstoffbildung aus Aziden von Carbonsäuren mit verzweigten und unverzweigten Ketten". Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Dies. Journ. [2] 69, 497 (1904).

I. 0,1470 g gaben 35,4 ccm N bei 18° und 740 mm.
II. 0,1580 g „ 38,2 ccm N bei 18° „ 739 mm.

	Berechnet für $C_4H_{10}ON_2$ (102):	Gefunden: I.	II.
N	27,45	27,51	27,57 %

Hydrochlorid. Scheidet sich aus der Lösung des Hydrazids in trockenem Äther mit überschüssiger ätherischer Salzsäure unter Eiskühlung sofort als krystalline Masse aus. Sie wird abgesaugt, mit wenig trockenem Äther gewaschen und über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Schmp. 122° nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Äther. Spielend löslich in Wasser, leicht in Alkohol; sehr hygroskopisch.

I. 0,1642 g gaben 29,2 ccm N bei 19° und 743 mm.
0,3752 g „ 0,3915 g AgCl.
II. 0,1463 g „ 25,9 ccm N bei 18° und 740 mm.

	Berechnet für $C_4H_{11}ON_2Cl$ (138,45):	Gefunden: I.	II.
N	20,21	20,32	20,22 %
Cl	25,63	25,81	— „

Pikrat. Fällt auf Zusatz einer konz. wäßrigen Lösung des Hydrochlorids zu einer ebensolchen von Natriumpikrat aus und krystallisiert aus heißem Wasser in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 114°. Leicht löslich in heißem Wasser, gut in Alkohol und wenig in Benzol. Verbrennt ruhig mit Hinterlassung einer voluminösen Masse.

0,1700 g gaben 31,6 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_8N_5$ (331):	Gefunden:
N 21,14	21,24 %

o-Oxybenzalverbindung. Die alkoholische Lösung des Hydrazids wird mit der berechneten Menge Salicylaldehyd geschüttelt. Nach kurzer Zeit fällt das Kondensationsprodukt als feinkrystalline Masse aus, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 170° schmilzt. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich.

I. 0,1785 g gaben 21,8 ccm N bei 25° und 734 mm.
II. 0,1614 g „ 19,8 ccm N bei 24° „ 736 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (206):	Gefunden: I.	II.
N	13,59	13,51	13,65 %

Acetophenonverbindung. Man trägt in das geschmolzene Hydrazid bei 105° Badtemperatur die berechnete Menge Acetophenon ein. Das Gemenge erstarrt rasch zu einem gelblichen Krystallbrei, welcher abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Seidenglänzende Blättchen vom Schmp. 154°. In Wasser unlöslich, in Äther schwer, in Benzol und Alkohol gut löslich.

I. 0,1484 g gaben 18,1 ccm N bei 20° und 738 mm.
II. 0,1638 g „ 19,9 ccm N bei 19° „ 739 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{16}ON_2$ (204):	Gefunden: I.	II.
N	13,72	13,80	13,84 %

In alkoholischer Lösung tritt auch bei längerem Erhitzen der Komponenten keine Reaktion ein.

Acetylverbindung. Das Hydrazid wird mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade eingedampft und der feste Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 156°. In Wasser gut, in Äther und Benzol wenig löslich.

I. 0,1562 g gaben 26,7 ccm N bei 19° und 741 mm.
II. 4,382 mg „ 0,748 ccm N bei 24° und 754 mm.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_2$ (144):	Gefunden: I.	II.
N	19,44	19,49	19,46 %

Benzoylverbindung. Fällt beim Schütteln einer wäßrigen Hydrazidlösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge als weiße, körnige Masse aus und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 178°. In Wasser unlöslich, in Äther und Benzol wenig und in heißem Alkohol gut löslich.

I. 0,1791 g gaben 21,5 ccm N bei 18° und 736 mm.
II. 3,629 mg „ 0,425 ccm N bei 23° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2$ (206):	Gefunden: I.	II.
N	13,59	13,64	13,45 %

Symm. Diisobutyryl-hydrazin, $(CH_3)_2CH.CO.NH.NH.CO.CH(CH_3)_2$

Wurde von Stollé und Gutmann[1]) aus Isobuttersäureanhydrid durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat dargestellt. Das

[1]) Dies. Journ. [2] **69**, 499 (1904).

sekundäre Hydrazid entsteht auch aus dem primären durch Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung. Derbe Nadeln vom Schmp. 239° und den übrigen angegebenen Eigenschaften.

0,1673 g gaben 24,2 ccm N bei 20° und 739 mm.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2N_2$ (172):		Gefunden:
N	16,27	16,39 %

Isobuttersäure-azid, $(CH_3)_2CH.CO.N_3$

Kann statt aus fertigem salzsaurem einfacher aus dem freien Hydrazid folgendermaßen gewonnen werden:

30 g Hydrazid werden in 100 ccm Wasser gelöst, 28 g 37 prozent. Salzsäure zugefügt und das Gemisch unter guter Eiskühlung zu einer Lösung von 20,2 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser gegeben. Das Azid fällt ohne die geringste Gasentwicklung sofort als weißer, käsiger Niederschlag aus. Dieser wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nebenprodukte finden sich in der eingedampften wäßrigen Lösung oder in den Waschwässern so gut wie nicht. Freier Stickstoffwasserstoff, der bei der Darstellung der meisten Säureazide durch partielle Verseifung sich bildet, ist hier nicht nachzuweisen. Dagegen beginnt die ätherische Azidlösung sofort nach dem Ausschütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam und stetig Stickstoff zu entwickeln. Wird frisch dargestellte Azidlösung im Reagierrohr über kleiner Flamme erhitzt, so zeigt sich am Schlusse eine heftige Gasentwicklung, jedoch keine gewaltsame Verpuffung mehr wie bei anderen Aziden. Abgeblasene frische Azidlösung hinterläßt Öltröpfchen, welche wie Stickstoffwasserstoff auf die Nase wirken, aber mehr fettig riechen. Sie enthalten stets bereits Isocyanat, so daß man das reine Azid der Isobuttersäure überhaupt nicht kennt. Da das Azid schon in ätherischer Lösung Stickstoff entwickelt, genügt das Kochen dieser Lösung ohne Zusatz höher siedender Medien zur völligen Umwandlung in das Isocyanat. Schon bei mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Umwandlung beendet.

Isopropyl-isocyanat, $(CH_3)_2CH.N:CO$

Aus der ätherischen Lösung von Isobuttersäureazid (aus 30 g Hydrazid) wird der Äther abdestilliert und die zurückgebliebene Flüssigkeit fraktioniert. Ausbeute: 13—14 g reines Isocyanat vom Sdp. 72° bei 756 mm, entsprechend 52—56 % der Theorie. A. W. Hofmann[1]), der die Verbindung zuerst auf anderem Wege dargestellt hat, gibt den Siedepunkt zu 67° an.

0,1912 g gaben 27,4 ccm N bei 17° und 736 mm.

Berechnet für C_4H_7ON (85):		Gefunden:
N	16,47	16,33 %

Isopropylisocyanat ist äußert empfindlich gegen Feuchtigkeit. Unter Abspaltung von Kohlendioxyd entsteht quantitativ symm. Diisopropylharnstoff. Auch in einer in einem gut verschlossenen Glasfläschchen aufbewahrten Probe Isocyanat hatten sich nach einiger Zeit mehrere Krystalle des Harnstoffs angesiedelt. Eine ätherische Azidlösung, welche über entwässertem Natriumsulfat stand und nicht mit besonderer Sorgfalt vor Feuchtigkeit geschützt war, enthielt nach ungefähr zweimonatlichem Stehen weder Azid noch Isocyanat, sondern nur noch Diisopropylharnstoff.

Symm. Diisopropyl-harnstoff, $(CH_3)_2CH.NH.CO.NH.CH(CH_3)_2$

I. Aus Isobuttersäureazid. Gibt man zu der frischen ätherischen Azidlösung Wasser und erwärmt, bis der Äther langsam wegsiedet, so scheidet sich unter heftiger Entwicklung von Stickstoff und Kohlendioxyd auf der wäßrigen Flüssigkeit eine ölige Masse ab, die nach dem Erkalten erstarrt. Dieses Produkt besteht aus viel symm. Diisopropylharnstoff[2]) und etwas Isobuttersäureamid.[3]) Wie das Isobuttersäureamid entsteht, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Wahrscheinlich bildet es sich durch Einwirkung von entstehendem Ammoniak auf das Azid unter Austritt von Stick-

[1]) Ber. **15**, 756 (1882).
[2]) A. W. Hofmann, Ber. **15**, 756 (1882).
[3]) Ebenda S. 982.

stoffwasserstoff. Die Abspaltung von Stickstoffwasserstoff kann nachgewiesen werden. Woher das Ammoniak aber geliefert wird, ist ungewiß.

II. Aus Isopropylisocyanat. 5 g Isocyanat werden mit 25 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. Die Kohlensäureentwicklung beginnt sofort und ist nach ungefähr einer halben Stunde beendet. Die ausgeschiedene krystalline Masse wird abgepreßt und aus verdünntem Alkohol in großen Spießen erhalten vom Schmp. 192°. Ausbeute 4,2 g. Der Harnstoff zeigte die bekannten Eigenschaften.

0,0459 g gaben 7,9 ccm N bei 20° und 740 mm.

Berechnet für $C_7H_{16}ON_2$ (144):		Gefunden:
N	19,44	19,52 %

Symm. Isopropyl-phenyl-harnstoff, $(CH_3)_2CH.NH.CO.NH.C_6H_5$

Zu 2 g reinem Isopropylisocyanat werden tropfenweise 2,25 g frisch destilliertes Anilin gegeben. Unter starker Selbsterwärmung erstarrt die ganze Masse krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man kleine Nadeln, die bei 156° schmelzen.

Mauguin[1]), der diese Verbindung auf dem gleichen Wege schon früher dargestellt hat, gibt den Schmelzpunkt zu 154° an.

I. 0,1450 g gaben 20,1 ccm N bei 19° und 738 mm.
II. 3,096 mg „ 0,424 ccm N bei 22° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}ON_2$ (178):		Gefunden: I.	Gefunden: II.
N	15,73	15,74	15,81 %

Diisopropyl-hydrazo-dicarbonamid, $(CH_3)_2CH.NH.CO.NH.NH.CO.NH.CH(CH_3)_2$

5 g Isopropylisocyanat werden in ätherischer Lösung tropfenweise mit 2 g (berechnet 1,88 g) wasserfreiem Hydrazin versetzt. Es findet starke Erwärmung statt, so daß der Äther wegsiedet. Eine feste, weiße Masse, 6,5 g, scheidet sich aus. Die abgesaugte Substanz wird aus heißem Alkohol oder Benzol

[1]) Chem. Zentralbl. **1911**, I, 1504.

umkrystallisiert. Schmp. 212°. Wenig löslich in heißem Wasser, etwas in Äther.

3,570 mg gaben 0,869 ccm N bei 21° und 747 mm.

Berechnet für $C_8H_{18}O_2N_4$ (202):		Gefunden:
N	27,72	27,78 %

Isopropyl-ureido-essigsäure-äthylester, $(CH_3)_2CH.NH.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5$

4 g reines Isopropylisocyanat werden in ätherischer Lösung tropfenweise mit 4,9 g frisch bereitetem Glycinäthylester[1]) versetzt. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt eine feste, weiße Masse zurück. Das Rohprodukt (8,6 g) wird aus heißem Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Kleine, dünne Nadeln vom Schmp. 100°. In Wasser und in Äther wenig, in Benzol und Alkohol gut löslich.

I. 2,500 mg gaben 0,318 ccm N bei 17° und 757 mm.
II. 3,016 mg „ 0,383 ccm N bei 16° „ 757 mm.

Berechnet für $C_8H_{16}O_3N_2$ (188):		Gefunden: I.	II.
N	14,89	14,91	14,94 %

Isopropyl-ureido-essigsäure-hydrazid, $(CH_3)_2CH.NH.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$

6 g Isopropylureidoessigsäureäthylester werden in wenig absolutem Alkohol gelöst, mit 1,5 g (berechnet 1,1 g) wasserfreiem Hydrazin kurze Zeit erwärmt und dann im Exsiccator eingetrocknet. Der krystalline Rückstand (5,5 g) wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 179°, die in Wasser und in heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol, Äther und Benzol schwer löslich sind. Das Hydrazid reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung dagegen erst beim Erhitzen.

I. 2,054 mg gaben 0,567 ccm N bei 18° und 758 mm.
II. 2,332 mg „ 0,643 ccm N bei 18° „ 757 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}O_2N_4$ (174):		Gefunden: I.	II.
N	32,19	32,29	32,21 %

Hydrochlorid. Scheidet sich aus der ätherischen Hydrazidlösung auf Zugabe von ätherischer Salzsäure in weißen,

[1]) E. Fischer, Ber. **34**, 436 (1901).

hygroskopischen Flocken aus, die in Wasser und Alkohol spielend löslich sind und aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert werden können.

2,260 mg gaben 0,517 ccm N bei 18° und 757 mm.

Berechnet für $C_6H_{15}O_2N_4Cl$ (210,45):		Gefunden:
N	26,60	26,73 %

Benzalverbindung. Fällt beim Schütteln der wäßrigen Hydrazidlösung mit Benzaldehyd sofort aus und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 225° unter Zersetzung. In Wasser und Äther schwer, in heißem Alkohol leicht löslich.

I. 2,442 mg gaben 0,447 ccm N bei 18° und 758 mm.
II. 3,013 mg „ 0,552 ccm N bei 16° „ 754 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_2N_4$ (262):	Gefunden: I.	II.
N	21,37	21,41	21,47 %

Isopropyl-ureido-essigsäure-azid, $(CH_3)_2CH.NH.CO.NH.CH_2.CO.N_3$

3 g Hydrazid werden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 1,7 g 37 prozent. Salzsäure versetzt und zu einer eisgekühlten Lösung von 1,2 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser gegeben. Unter kaum merklicher Gasentwicklung scheidet sich das Azid als feinkrystalline Masse aus. Sie wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Schmp. gegen 100°. Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol. Verpufft lebhaft auf dem Spatel und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

2,251 mg gaben 0,727 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2N_5$ (185):		Gefunden:
N	37,83	37,92 %

Wird die frisch bereitete ätherische Azidlösung rasch abgeblasen, so bleibt das Azid unverändert krystallinisch zurück. Von Wasser, noch leichter von Natronlauge wird das Azid bei gelindem Erwärmen völlig gelöst und verseift; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ist Stickstoffwasserstoff leicht überzutreiben. Die frische ätherische Azidlösung scheidet mit Höllensteinlösung schon in der Kälte reichlich Stickstoffsilber ab.

Isobutyl-essigsäure-hydrazid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2$

Die erforderliche Isobutylessigsäure (Isocapronsäure) wurde anfangs nach König[1]) durch Erhitzen von Isobutylmalonsäure und letztere wieder in Form ihres Esters nach E. Fischer und Schmitz[2]) aus Isobutylbromid und Malonester dargestellt. Einfacher und in guter Ausbeute wurden später große Mengen Isobutylessigsäure aus Isoamylalkohol über das entsprechende Bromid und Cyanid aus ihrem Nitril durch Verseifung nach den Angaben von Noyes[3]) gewonnen. Die Säure wurde darauf nach Lieben und Rossi[4]) mit Alkohol und Schwefelsäure in Isobutylessigsäureäthylester übergeführt.

Zur Darstellung von Isobutylessigsäurehydrazid werden 30 g Ester mit 9 g (berechnet 6,7 g) wasserfreiem Hydrazin 2 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Aus den anfangs vorhandenen zwei Schichten wird allmählich eine homogene Flüssigkeit, die im Exsiccator über Schwefelsäure nach 2—3 Tagen zu einer kompakten, krystallinen Masse erstarrt. Diese wird zerkleinert und, um die letzten Reste überschüssigen Hydrazins zu entfernen, nochmals über Schwefelsäure stehengelassen. Ausbeute: 27 g. Schmp. 35—38°. Da die Substanz in allen gebräuchlichen Medien leicht löslich ist, wurde das Rohprodukt nicht weiter umzukrystallisieren versucht, war aber gleichwohl analysenrein.

I. 0,1623 g gaben 0,3291 g CO_2 und 0,1574 g H_2O.
0,1731 g „ 33,2 ccm N bei 21° und 737 mm.
II. 0,1869 g „ 35,6 ccm N bei 20° „ 740 mm.

	Berechnet für $C_6H_{14}ON_2$ (130):	Gefunden: I.	II.
C	55,38	55,30	— %
H	10,77	10,85	— „
N	21,53	21,59	21,61 „

Isobutylacethydrazid bläut ganz schwach rotes Lackmuspapier und reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung aber erst beim Erwärmen.

---

[1]) Monatsh. **15**, 20 (1894).
[2]) Ber. **39**, 351 (1906).
[3]) Am. Soc. **23**, 393 (1901).
[4]) Ann. Chem. **165**, 125 (1873).

Wird bei der Darstellung des Hydrazids zu stark erhitzt, so bildet sich daneben auch sekundäres Hydrazid, welches beim Lösen des Produkts in Wasser zurückbleibt. Dieses entsteht auch bei längerem Aufbewahren des primären Hydrazids.

Hydrochlorid. Das Hydrazid wird in Äther unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit überschüssiger ätherischer Salzsäure versetzt. Das in weißen, glänzenden Blättchen ausgeschiedene Hydrochlorid wird nach kurzem Stehen abfiltriert, mit wenig absolutem Äther gewaschen und über Kali und Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt wird aus einer Mischung von Alkohol und Äther umkrystallisiert. Spielend löslich in Wasser, leicht in Alkohol und schwer in Äther. Das Salz sintert bei 90° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne klar zu schmelzen.

2,735 mg gaben 0,395 ccm N bei 17° und 757 mm.
0,2701 g „ 0,2337 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{15}ON_2Cl$ (166,45):		Gefunden:
N	16,82	16,93 %
Cl	21,30	21,40 „

Pikrat. Fällt beim Zusammengeben einer konz. wäßrigen Lösung des Hydrochlorids mit einer konz. wäßrigen Natriumpikratlösung zunächst in Form von Öltröpfchen aus, die beim Schütteln oder bei Berühren mit einem Spatel erstarren, und krystallisiert aus Benzol in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 117°. Verpufft schwach unter Hinterlassung einer voluminösen Asche.

0,1771 g gaben 30,0 ccm N bei 15° und 739 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_8N_5$ (359):		Gefunden:
N	19,49	19,56 %

Benzalverbindung. Wird als weiße, flockige Masse beim Schütteln der wäßrigen Hydrazidlösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd erhalten und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 89°. In Wasser nahezu unlöslich, in Äther und in Benzol wenig, in heißem Alkohol leicht löslich.

I. 0,1681 g gaben 19,1 ccm N bei 19° und 738 mm.
II. 3,085 mg „ 0,339 ccm N bei 16° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}ON_2$ (218):	Gefunden: I.	II.
N	12,84	12,90	12,94 %

o-Oxybenzalverbindung. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Hydrazids mit der berechneten Menge Salicylaldehyd beim Verdünnen mit Wasser als gelblich weiße, krystalline Masse aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden kleine, seidenglänzende Nadeln erhalten vom Schmp. 153°.

I. 0,1603 g gaben 16,9 ccm N bei 18° und 741 mm.
II. 3,522 mg „ 0,361 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_2N_2$ (234):	Gefunden: I.	II.
N	11,96	12,09	11,99 %

Acetophenonverbindung. Das Hydrazid wird mit der berechneten Menge Acetophenon kurze Zeit zusammengeschmolzen. Die Schmelze erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Das Rohprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 89°. In Wasser unlöslich, in Äther wenig, in Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich.

I. 0,1643 g gaben 17,4 ccm N bei 18° und 739 mm.
II. 3,853 mg „ 0,397 ccm N bei 16° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}ON_2$ (232):	Gefunden: I.	II.
N	12,06	12,11	12,14 %

Acetylverbindung. Wird durch Erhitzen des Hydrazids mit Essigsäureanhydrid und nachheriges Eindampfen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Alkohol als weiße, krystalline Masse erhalten und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 87°.

0,1542 g gaben 22,0 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2N_2$ (172):	Gefunden:
N 16,28	16,36 %

Benzoylverbindung. Scheidet sich beim Schütteln einer wäßrigen Hydrazidlösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid unter Zusatz von verdünnter Natronlauge als feste, weiße Masse aus und schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 121°.

I. 0,1803 g gaben 19,1 ccm N bei 20° und 741 mm.
II. 4,665 mg „ 0,479 ccm N bei 17° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}O_2N_2$ (234):	Gefunden: I.	II.
N	11,96	12,03	12,04 %

Symm. Diisobutylacetyl-hydrazin,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$

Isobutylessigsäurehydrazid wird in alkoholischer Lösung mit Jod versetzt. Es beginnt sofort lebhafte Stickstoffentwicklung. Zum Schlusse wird noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt. Das überschüssige Jod wird mit schwefliger Säure entfernt und die alkoholische Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt. Auf Zusatz von Wasser fällt das sekundäre Hydrazid als weiße Krystallmasse aus. Das Rohprodukt wird aus Benzol oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 138° bis 139°.

I. 0,1108 g gaben 11,9 ccm N bei 18° und 744 mm.
II. 4,345 mg „ 0,461 ccm N bei 19° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{24}O_2N_2$ (228):	Gefunden: I.	II.
N	12,28	12,33	12,37 %

Versuchsweise wurde einmal Isobutylacethydrazid mit Jod in alkoholischer Lösung 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei wurde kein Dihydrazid, überhaupt kein stickstoffhaltiges Produkt mehr erhalten, sondern quantitativ Isobutylessigester.

Das sekundäre Hydrazid entsteht auch, wie schon früher erwähnt, aus dem primären, wenn man bei dessen Darstellung zu lange erhitzt, sowie beim Aufbewahren und endlich auch in sehr geringen Mengen bei der Einwirkung von salpetriger Säure neben dem Azid.

Isobutyl-essigsäure-azid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO.N_3$

Das Azid scheidet sich sofort als weißer, käsiger Niederschlag aus, wenn man 30 g Hydrazid in 100 ccm Wasser und 31,5 g 37 prozent. Salzsäure löst und diese Flüssigkeit zu einer eisgekühlten Lösung von 16 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser hinzufügt. Es zeigt sich keinerlei Gasentwicklung. Der käsige Niederschlag wird bei längerem Stehen, selbst unter guter Eiskühlung, ölig. Man nimmt das Azid mit Äther auf, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und trocknet über entwässertem Natriumsulfat oder Calciumchlorid. Dabei beginnt aber bereits Zersetzung unter Stickstoffentwicklung.

Isobutyl-essigsäure-amid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$
(Aus Isobutylessigsäureazid und Wasser)

Frisch bereitete feuchte ätherische Azidlösung gab beim Kochen mit Wasser eine im Anfang schmierige Masse, die nach einiger Zeit erstarrte. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Benzol wurde viel von einem in schönen Blättchen krystallisierenden Körper vom Schmp. 120° erhalten, der sich als Isobutylessigsäureamid erwies (Analyse I), und nur wenig von einem Körper vom Schmp. 46°, der den erwarteten Diisoamylharnstoff darstellt. Als Nebenprodukt entsteht obiges Amid auch bei der Isocyanatbereitung (Analyse II). Zum Vergleich wurde das Amid endlich auch durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Isobutylessigsäurechlorid dargestellt (Analyse III). Es muß dabei gut gekühlt werden, weil sonst die Reaktion zu heftig verläuft und Zersetzung unter Bildung von Isobutylessigsäure und Salmiak eintritt. Das dazu nötige Säurechlorid wurde aus trockner Isobutylessigsäure und Thionylchlorid gewonnen. Es zeigte den bekannten Sdp. 141°.[1])

Auf anderem Wege, nämlich durch Erhitzen von isobutylessigsaurem Ammoniak, hat zuerst A. W. Hofmann[2]) Isobutylacetamid dargestellt.

I. 4,964 mg gaben 0,518 ccm N bei 17° und 758 mm.
II. 0,1454 g „ 15,5 ccm N „ 16° „ 738 mm.
III. 4,743 mg „ 0,493 ccm N „ 18° „ 758 mm.

	Berechnet für $C_6H_{13}ON$ (115):	Gefunden: I.	II.	III.
N	12,17	12,25	12,27	12,16 %

Hydrolyse. 0,5342 g Isobutylessigsäureamid wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure 2—3 Stunden auf 120° erhitzt. Die Röhre zeigte nach dem Erkalten beim Öffnen keinerlei Druck. Obenauf schwamm eine Ölschicht. Der Bombeninhalt wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit Äther dreimal ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge zweimal mit Wasser gewaschen. Beim Eindampfen gab das Waschwasser keinerlei Rückstand, die salzsaure Flüssigkeit einen solchen von reinem Chlorammon. Nach dem Abdestillieren der ätherischen Lösung hinterblieb Isobutylessigsäure, die von Salzsäure vollkommen

---

[1]) Freundler, Bull. soc. chim. [3] **13**, 833 (1895).
[2]) Ber. **15**, 983 (1882); **17**, 1411 Anm. 4 (1884).

frei war. Die Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat als Silbersalz, $C_5H_{11}.CO_2Ag$, gefällt.

	Berechnet:	Gefunden:
NH_4Cl	0,2485 g	0,2498 g
$C_5H_{11}.CO_2Ag$	1,036 g	1,031 g

Isoamyl-isocyanat, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.N:CO$

Eine ätherische Lösung von Isobutylessigsäureazid (aus 30 g Hydrazid) wurde 2—$2^1/_2$ Stunden im Verdrängungsapparat am Rückflußkühler gekocht. Der Äther wurde darauf, da das Isocyanat mit Ätherdämpfen flüchtig ist, langsam abdestilliert und die rückständige ölige Flüssigkeit fraktioniert. Die Hauptmenge, das Isocyanat, ging bei 132° über. Es bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von äußerst angreifendem Geruch, welche sich bei längerem Stehen gelblich färbt. Ausbeute: 13 g, entsprechend 50 % der Theorie.

I. 0,1724 g gaben 0,4018 g CO_2 und 0,1512 g H_2O.
0,1850 g „ 14,5 ccm N bei 17° und 740 mm.
II. 0,1614 g „ 17,6 ccm N „ 18° „ 738 mm.

	Berechnet für $C_6H_{11}ON$ (113):	Gefunden: I.	II.
C	63,71	63,56	— %
H	9,73	9,81	— „
N	12,38	12,31	12,42 „

Isoamylisocyanat wurde auf anderem Wege zuerst von Wurtz[1]) dargestellt und später von Custer[2]) näher untersucht, der den Sdp. 134—135° angibt.

Nach dem Abdestillieren des Isocyanats bei 132° blieb noch ein dickflüssiges Öl zurück, das in der Kälte teilweise erstarrte. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde ein Körper vom Schmp. 120° erhalten, der mit Isobutylessigsäureamid identisch war. Der flüssig gebliebene Anteil wurde nunmehr im Vakuum weiter destilliert, wobei die Temperatur langsam bis 200° stieg. Das Destillat erstarrte zum Teil krystallinisch; die abgepreßte Masse gab, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 94°. Diese erwiesen

[1]) Jahresber. **1849**, 428.
[2]) Ber. **12**, 1330 (1879).

sich als Monoisoamylharnstoff und lieferten entsprechend bei der Spaltung mit Salzsäure ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Chlorammon und salzsaurem Isoamylamin.

Hydrolyse des Monoisoamylharnstoffes. 0,3520 g wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf 125° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entwich Kohlendioxyd. Die salzsaure Lösung hinterließ beim Eindampfen 0,4820 g Rückstand, ein Gemenge von Chlorammonium und salzsaurem Isoamylamin; berechnet 0,4790 g.

Zum Vergleich wurde Monoisoamylharnstoff auch aus reinem Isocyanat und Ammoniak dargestellt. Auf Zugabe von konz. wäßrigem Ammoniak zu dem Isocyanat erwärmte sich das Gemisch stark. Nach dem Erkalten wurde die feste Masse auf Ton abgepreßt und aus heißem Benzol umkrystallisiert. In Alkohol leicht löslich, in Wasser und in Äther wenig. Schmp. 94°. Custer[1]), der die Verbindung zuerst dargestellt hat, gibt den Schmp. 89—91° an.

I. 0,1460 g gaben 27,4 ccm N bei 16° und 740 mm.
II. 2,277 mg „ 0,420 ccm N bei 18° und 758 mm.

	Berechnet für $C_6H_{14}ON_2$ (130):	Gefunden: I.	II.
N	21,53	21,63	21,59 %

Die letzten Anteile des aus dem Azid erhaltenen und im Vakuum destillierten Öles erstarrten erst nach längerer Zeit und bestanden aus symm. Diisoamylharnstoff vom Schmelzpunkt 39 bzw. 46°. Bei der Vakuumdestillation hinterblieb endlich noch ein geringer Rückstand, der beim Erkalten fest wurde und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 138° schmolz; dieser Körper war identisch mit dem früher beschriebenen symm. Diisobutylacetylhydrazin, das offenbar schon dem Azid beigemengt war.

Symm. Diisoamyl-harnstoff,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NH.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$

I. Aus Isocyanat und Wasser. Isoamylisocyanat wurde mit Wasser in einem Kölbchen am Rückflußkühler gekocht und das entweichende Kohlendioxyd in Natronkalkröhren aufgefangen. Nach ungefähr halbstündigem Kochen war die Um-

[1]) Ber. 12, 1330 (1879).

setzung beendet. Das Reaktionsprodukt breitete sich in Form einer Ölschicht aus, die beim Erkalten erstarrte.

I. 1,1933 g Isocyanat gaben 0,2322 g CO_2; ber. 0,2323 g CO_2.
II. 1,2580 g „ „ 0,2420 g „ ; „ 0,2449 g „ .
III. 1,4052 g „ „ 0,2711 g „ ; „ 0,2736 g „ .

Das Rohprodukt zeigte den Schmp. 38—39°. Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. Krystallisiert man aus heißem verdünntem Alkohol um, so scheidet sich das Produkt stets als kompakte, ölige wiedererstarrende Schicht ab. Im Schmelzröhrchen erstarrt die geschmolzene Substanz beim Abkühlen sofort wieder krystallinisch und zeigt dann den wahren, unveränderten Schmelzpunkt 46° (Analysen I und II).

II. Aus Isocyanat und Isoamylamin. 1,5 g Isoamylisocyanat und 1,2 g Isoamylamin wurden zusammengegeben. Unter starker Erwärmung bildete sich eine feste Masse, die nach dem Abpressen und Trocknen ebenfalls zuerst bei 39°, dann konstant bei 46° schmolz (Analyse III). Custer[1]) gibt den Schmelzpunkt des Diisoamylharnstoffs zu 37—39° an.

I. 0,1154 g gaben 0,2788 g CO_2 und 0,1256 g H_2O.
0,2218 g „ 27,4 ccm N bei 20° und 740 mm.
II. 0,1803 g „ 0,4347 g CO_2 und 0,1920 g H_2O.
2,566 mg „ 0,314 ccm N bei 17° und 750 mm.
III. 4,415 mg „ 0,528 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{24}ON_2$ (200):		Gefunden: I.	II.	III.
C	66,00	65,89	65,75	— %
H	12,00	12,17	11,92	— „
N	14,00	14,01	14,22	13,94 „

Hydrolyse. Ungefähr 1 g Diisoamylharnstoff wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr zuerst mehrere Stunden im Dampfbade erhitzt. Darnach war noch unveränderter Harnstoff ausgeschieden. Das Rohr wurde nunmehr 4—5 Stunden auf 125—130° erhitzt und enthielt jetzt eine homogene Flüssigkeit. Beim Öffnen entwich Kohlendioxyd. Die salzsaure Lösung wurde mit Wasser verdünnt, von Humusspuren abfiltriert, auf dem Wasserbade eingedampft und das zurückbleibende salzsaure Isoamylamin bis zur Gewichtskonstanz über Kali getrocknet.

[1]) Ber. 12, 1331 (1879).

I. 0,720 g gaben 0,893 g salzsaures Isoamylamin; ber. 0,889 g.
II. 0,658 g „ 0,820 g „ „ ; „ 0,813 g.
III. 0,549 g „ 0,682 g „ „ ; „ 0,677 g.
IV. 1,234 g „ 1,527 g „ „ ; „ 1,523 g.
V. 1,575 g „ 1,940 g „ „ ; „ 1,945 g.

Das nach dem obigen durch Spaltung des Diisoamylharnstoffs mit Salzsäure erhaltene rohe Isoamylaminhydrochlorid wurde aus absolutem Alkohol unter Zusatz von viel trockenem Äther in Form glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 208° erhalten, die in Wasser und Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind. Wurtz[1]), der Isoamylamin aus dem Isocyanat durch Erhitzen mit Kalilauge zuerst dargestellt hat, gibt für das Hydrochlorid keinen Schmelzpunkt an.

I. 3,724 mg gaben 0,362 ccm N bei 17° und 758 mm.
II. 4,431 mg „ 0,431 ccm N bei 18° „ 758 mm.

	Berechnet für $C_5H_{14}NCl$ (123,45):	Gefunden: I.	II.
N	11,34	11,41	11,38 %

Symm. Isoamyl-phenyl-harnstoff, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5$

1,7 g frisch destilliertes Anilin wurde tropfenweise zu 2 g Isoamylisocyanat gegeben. Es findet starke Erwärmung statt, und nach dem Abkühlen erstarrt die Masse. Aus Alkohol unter Zusatz von Wasser erhält man kleine, weiße Blättchen vom Schmp. 116°.

I. 0,1612 g gaben 0,4122 g CO_2 und 0,1280 g H_2O.
0,1282 g „ 15,3 ccm N bei 19° und 743 mm.
II. 3,743 mg „ 0,433 ccm N bei 17° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}ON_2$ (206):	Gefunden: I.	II.
C	69,90	69,74	— %
H	8,73	8,88	— „
N	13,59	13,68	13,57 „

Isoamyl-ureido-essigsäure-hydrazid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NH.CO.NH.CH_2.CO.NH.NH_2$

4 g Isoamylisocyanat wurden mit 3,7 g frisch bereitetem Glycinäthylester[2]) versetzt. Das Gemisch erwärmte sich stark,

[1]) Ann. Chem. **76**, 334 (1850).
[2]) E. Fischer, Ber. **34**, 436 (1901).

blieb jedoch flüssig und konnte weder durch langes Stehen, noch in einer Kältemischung zur Erstarrung gebracht werden. Das erhaltene Produkt stellt jedenfalls Isoamylureidoessigsäureäthylester dar.

Zur Überführung in das entsprechende Hydrazid wurden 1 g wasserfreies Hydrazin (berechnet 0,75 g) zu 5 g obigen Esters gegeben. Unter Erwärmung wurde die Mischung homogen und erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch. Das Rohprodukt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 114—116°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, besser in heißem Alkohol oder Wasser. Aus letzterem scheidet sich das Hydrazid gallertartig ab. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung erst beim Erhitzen.

I. 3,081 mg gaben 0,731 ccm N bei 17° und 756 mm.
II. 2,410 mg „ 0,575 ccm N bei 18° „ 756 mm.

	Berechnet für $C_5H_{18}O_2N_4$ (202):	Gefunden: I.	II.
N	27,72	27,78	27,84 %

Benzalverbindung. Fiel sofort beim Schütteln einer heißen wäßrigen Hydrazidlösung mit einer wäßrigen Emulsion der berechneten Menge Benzaldehyd aus und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 192°. In Wasser schwer, in Äther und Benzol wenig, in heißem Alkohol gut löslich.

I. 2,390 mg gaben 0,396 ccm N bei 19° und 759 mm.
II. 2,564 mg „ 0,423 ccm N bei 17° „ 759 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2N_4$ (290):	Gefunden: I.	II.
N	19,31	19,34	19,40 %

Isoamyl-ureido-essigsäure-azid,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NH.CO.NH.CH_2.CO.N_3$

2 g Isoamylureidoacethydrazid wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 1 g 37 prozent. Salzsäure versetzt und zu einer eisgekühlten Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser gegeben. Alsbald schied sich das Azid als flockige, krystalline Masse aus, welche beim Schütteln mit Äther vollständig aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser

gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das Azid zeigt das analoge Verhalten wie das oben beschriebene Isopropylureidoessigsäureazid. Es zerfällt nicht freiwillig in Stickstoff und Isocyanat, aber leicht hydrolytisch in Säure und Stickstoffwasserstoff. Im übrigen wurde das Azid noch nicht näher untersucht.

IV. Hydrazid und Azid der Isobutylisoamylessigsäure

(Bearbeitet von **Wolfgang Ritter**[1])

Isobutyl-isoamyl-essigsäure-äthylester,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.OC_2H_5$

Die Isobutylisoamylessigsäure selbst hat bereits Nef[2]) nach der Malonestersynthese dargestellt. Das Verfahren wurde mehrfach abgeändert und die Angaben Nefs vervollständigt. Zunächst wurde Isobutylmalonester nach der Vorschrift von E. Fischer und Schmitz[3]) bereitet und dieser mittels Isoamylbromid, während Nef das entsprechende Jodid anwandte, in Isobutylisoamylmalonester übergeführt. Letzterer ließ sich besser als mit alkoholischer Kalilauge durch kurzes Kochen mit ganz konz. wäßriger Kalilösung verseifen. Die so erhaltene Isobutylisoamylmalonsäure wurde endlich durch Erhitzen in Kohlendioxyd und Isobutylisoamylessigsäure gespalten.

Isobutylisoamylmalonsäurediäthylester. 10 g Natrium werden in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, 90 g Isobutylmalonester und dann 60 g Isoamylbromid zugegeben. Die Mischung wird am Rückflußkühler 8 bis 10 Stunden bis zur neutralen Reaktion gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers das zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Siedepunkt: bei 14 mm 145°, bei 20 mm 132°. Ausbeute: 76 g, entsprechend 73% der Theorie.

---

[1]) Vgl. Wolfgang Ritter, „Über das Hydrazid und Azid der Isobutylisoamylessigsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Ann. Chem. **318**, 155 (1901).

[3]) Ber. **39**, 351 (1906).

Isobutylisoamylmalonsäure. 50 g Isobutylisoamylmalonester werden mit 70 g Ätzkali in 30—40 ccm Wasser versetzt und unter häufigem Umschütteln am Rückflußkühler gekocht. Schon nach einer halben Stunde beginnt die Masse völlig zu erstarren und nach weiteren 15 Minuten ist die Verseifung beendet. Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben, wird die trockene seifenartige Masse in Wasser gelöst und mit einer Mischung von 200 ccm 37 prozent. Salzsäure und 200 ccm Wasser angesäuert. Die dabei zum Teil ausfallende Säure wird mit Äther aufgenommen, die wäßrige Lösung noch 3—4 mal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt Isobutylisoamylmalonsäure als Öl zurück, das im Vakuumexsiccator in kurzer Zeit zu einer krystallinen Masse erstarrt. Das noch etwas gelblich gefärbte Produkt wird aus wenig Benzol umkrystallisiert. Man erhält so rein weiße Krystalle vom Schmp. 122—124°.

0,1346 g gaben 0,3102 g CO_2 und 0,1154 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4$ (230):		Gefunden:
C	62,61	62,85 %
H	9,57	9,59 „

Isobutylisoamylessigsäure. Rohe, noch ölige Isobutylisoamylmalonsäure wird auf etwa 140—150° erhitzt, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht. Die entstandene Isobutylisoamylessigsäure destilliert bei 243—250° unter 755 mm Druck unzersetzt über. Sie stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die in Wasser unlöslich und mit Alkohol und Äther mischbar ist. Ausbeute 51 g aus 100 g Isobutylisoamylmalonester, entsprechend 78 % der Theorie.

Löst man die Säure in Ammoniak und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein, so zerfällt bereits das gebildete Ammoniumsalz wieder, und die Säure scheidet sich ölig ab. Aus der mit Ammoniak neutralisierten Lösung fällt mit Silbernitrat das Silbersalz als dicker, weißer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus.

Zur Darstellung des bisher noch nicht beschriebenen Isobutylisoamylessigsäureäthylesters werden 30 g Isobutylisoamylessigsäure in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und Salzsäuregas unter Kühlung eingeleitet. Alkohol und Salzsäure

werden durch Abdampfen entfernt, der Rückstand mit etwa dem doppelten Volumen Wasser versetzt und der ölige Ester von der wäßrigen Schicht getrennt. Letztere wird noch mehrmals ausgeäthert, der abgeschiedene Ester mit den ätherischen Auszügen vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht Isobutylisoamylessigsäureäthylester unter 741 mm Druck bei 215—220° über als wasserhelle Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch. Ausbeute: 26 g oder 76% der Theorie.

0,2103 g gaben 0,5599 g CO_2 und 0,2352 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{26}O_2$ (214):		Gefunden:
C	72,97	72,60%
H	12,15	12,23 „

Isobutyl-isoamyl-essigsäure-hydrazid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.NH.NH_2$

10 g Isobutylisoamylessigester werden mit 3—4 g wasserfreiem Hydrazin ($1^1/_2$—2 Mol.) und mit so viel absolutem Alkohol versetzt, als zur Bildung einer homogenen Flüssigkeit notwendig ist. Das Gemisch wird im Bombenrohr 30 bis 40 Stunden lang auf 125—130° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe zeigt sich kein Druck, der Inhalt erstarrt im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Ätzkali langsam zu einer weißen, zähen, gallertartigen Masse des Hydrazids. Eine Probe des auf Ton abgepreßten Rohproduktes zeigte den Schmp. 35° bis 40°. Das Hydrazid ist in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, Toluol, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Wasser löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Es gelang nicht, das Hydrazid ganz rein und frei von Ester darzustellen.

Hydrochlorid. Eine Lösung des rohen Hydrazids in absolutem Äther wird mit überschüssiger ätherischer Salzsäure unter Eiskühlung versetzt. Fast augenblicklich fällt das Hydrochlorid als weiße, voluminöse Masse aus. Sie wird scharf abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und über Schwefelsäure und Kali im Exsiccator getrocknet. Auch dieses Produkt enthält wie das freie Hydrazid noch etwas Ester. Ein einigermaßen reines Salz erhält man, wenn man das Roh-

produkt mit wenig Ligroin anreibt, absaugt, mit wenig absolutem Äther nachwäscht und trocknet. Schmp. 164° nach vorhergehendem Sintern. 10 g Rohhydrazid gaben 9 g Hydrochlorid oder 77 % der Theorie. Löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, Aceton und Eisessig. Beim Eindunsten der ätherischen Lösung bleiben seidenglänzende Nadeln zurück. Das Salz ist nicht hygroskopisch.

0,1300 g gaben 11,1 ccm N bei 20° und 755 mm.
0,3094 g „ 0,1924 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{25}ON_2Cl$ (236,5):		Gefunden:
N	11,84	11,80 %
Cl	15,01	15,38 „

Pikrat. Fällt beim Vermischen konz. wäßriger Lösungen obigen Hydrochlorids und Natriumpikrats als hellgelber Niederschlag aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmp. 101—102°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

0,1206 g gaben 18,0 ccm N bei 28° und 752 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{27}O_8N_5$ (429):		Gefunden:
N	16,32	16,12 %

Benzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Hydrazidlösung mit Benzaldehyd unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure als flockige, weiße Masse aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden prächtig silberglänzende Blättchen vom Schmp. 112° erhalten. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Toluol, unlöslich in Wasser.

I. 0,1066 g gaben 0,2942 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.
0,1540 g „ 13,8 ccm N bei 25° und 741 mm.
II. 0,1332 g „ 11,9 ccm N „ 24° „ 748 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{28}ON_2$ (288):	Gefunden: I.	II.
C	75,00	74,92	— %
H	9,72	9,99	— „
N	9,72	9,82	9,80 „

Acetonverbindung. Bleibt beim Verdunsten einer Lösung des Hydrazids in Aceton im Exsiccator als Öl zurück, das auch in einer Kältemischung nicht krystallinisch erstarrt.

Acetophenonverbindung. Acetophenon gibt mit dem Hydrazid in wäßriger Lösung beim Schütteln kein Kondensationsprodukt. Das Hydrazid wurde deshalb mit der berechneten Menge Acetophenon zusammengeschmolzen und bis 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen und längerem Stehen erstarrt die Schmelze zu einer festen Masse, die aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln krystallisiert. Die Acetophenonverbindung schmilzt bei 100°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und warmem Ligroin.

I. 0,1422 g gaben 11,1 ccm N bei 17° und 756 mm.
II. 0,0965 g „ 7,5 ccm N „ 12° „ 753 mm.

	Berechnet für $C_{19}H_{30}ON_2$ (302):	Gefunden: I.	II.
N	9,27	8,99	9,11 %

Acetylverbindung. Das Hydrazid wird mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt; das Gemenge erwärmt sich von selbst sehr stark und erstarrt zu einer weißen, krystallinen Masse. Nach dem Trocknen im Exsiccator und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt die Substanz bei 120°. Löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin und warmem Äther, unlöslich in Wasser.

0,1176 g gaben 12,9 ccm N bei 20° und 743 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{26}O_2N_2$ (242):	Gefunden:
N 11,57	11,92 %

Benzoylverbindung. Die wäßrige Hydrazidlösung wird mit der berechneten Menge Benzoylchlorid und etwas Natronlauge so lange geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Die ausgeschiedene weiße Masse wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

I. 0,1196 g gaben 10,0 ccm N bei 26° und 748 mm.
II. 0,1582 g „ 13,4 ccm N „ 24° „ 750 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{28}O_2N_2$ (304):	Gefunden: I.	II.
N	9,21	9,29	9,31 %

Symm. Diisobutylisoamylacetyl-hydrazin,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.NH$
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.NH$

Das primäre Hydrazid wird in absolutem Alkohol gelöst und nach und nach mit so viel Jod versetzt, bis die sofort eintretende Stickstoffentwicklung beendet ist. Die durch überschüssiges Jod tiefbraune Lösung wird mit schwefliger Säure entfärbt, auf dem Wasserbad etwas eingedampft und dann mit ziemlich viel Wasser versetzt; dabei fällt das sek. Hydrazid als weißer Körper aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol werden feine, weiße Nädelchen erhalten, die bei etwa 200° sintern und bei 225—227° unter Braunfärbung schmelzen. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in warmem Ligroin, unlöslich in Wasser.

0,1132 g gaben 7,3 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{44}O_2N_2$ (368):		Gefunden:
N	7,61	7,45 %

Isobutyl-isoamyl-essigsäure-azid,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].CO.N_3$

Eine wäßrige Lösung von 10 g salzsaurem Hydrazid wird in eine Lösung von 5 g Natriumnitrit (etwa 2 Mol.) in 50 ccm Wasser unter Eiskühlung einfließen gelassen. Das Azid scheidet sich sofort als weiße Wolke aus. Das zähflüssige Öl, das schmierig an den Wandungen des Gefäßes haftet, bildet nach einiger Zeit eine bräunliche Ölschicht auf der Oberfläche der Lösung. Das Öl geht spielend leicht in Äther. Man schüttelt dreimal damit aus, wäscht den Auszug ebenso oft mit Wasser und trocknet darauf mit Natriumsulfat. Schon nach kurzer Zeit beginnt die ätherische Lösung des Azids bei Zimmertemperatur Stickstoff zu entwickeln; nach 6—8 Stunden hört die Gasentwicklung auf. Die im Verdrängungsapparat gemessene Menge Stickstoff war nahezu gleich der berechneten. Die frische ätherische Lösung des Azids gibt beim Schütteln mit Silbernitratlösung nicht nur in der Kälte, sondern auch beim Erwärmen keinerlei Fällung von Silberazid; es tritt also hierbei keine Verseifung ein, sondern es wird nur Stickstoff abgespalten.

Isobutyl-isoamyl-carbin-isocyanat,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].N:CO$

Die ätherische Azidlösung (aus 10 g salzsaurem Hydrazid) wird kurze Zeit bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung am Rückflußkühler erhitzt, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Unter 25 mm Druck geht das Isocyanat bei 105—115° über als wasserhelle Flüssigkeit von wenig stechendem Geruch und spezifisch leichter als Wasser. Bei 120° destillierte ein Körper über, der im Kühlrohr krystallinisch erstarrte und sich durch den Schmelzpunkt 230° als Diisobutylisoamylharnstoff (siehe unten) erwies.

Das Isocyanat destillierte aus der ätherischen Azidlösung auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt; Sdp. 210—220°. Ausbeute: 4 g, entsprechend 54% der Theorie. Auch hierbei entsteht etwas von dem im folgenden näher beschriebenen Harnstoff vom Schmp. 230°, der bei der Destillation zurückbleibt, teilweise aber auch unzersetzt zu destillieren scheint.

I. 0,2442 g gaben 15,2 ccm N bei 18° und 758 mm.
II. 0,4092 g „ 25,7 ccm N bei 17° „ 757 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{21}ON$ (183):	Gefunden: I.	II.
N	7,64	7,13	7,34 %

Symm. Diisobutylisoamylcarbin-harnstoff,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].NH\\(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].NH\end{matrix}\!\!>\!CO$$

Dieser Körper entsteht in quantitativer Ausbeute beim Kochen des frisch bereiteten Isocyanats mit Wasser am Rückflußkühler. Es entweicht Kohlendioxyd, und die anfängliche Ölschicht erstarrt klumpenartig. Das Produkt wird abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 228° bis 230°.

I. 0,1094 g gaben 0,2980 g CO_2 und 0,1280 g H_2O.
4,223 mg „ 0,323 ccm N bei 22° und 756 mm.
II. 3,025 mg „ 0,227 ccm N bei 20° „ 754 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{44}ON_2$ (340):	Gefunden: I.	II.
C	74,12	74,29	— %
H	12,94	13,09	— „
N	8,23	8,57	8,47 „

Der Harnstoff krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, aus wenig absolutem Alkohol in Blättern. Er ist in Äther leicht löslich, in Toluol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin und Eisessig löslich und in Wasser unlöslich.

Hydrolyse. Der Harnstoff wird im Bombenrohr 6—8 Stunden lang mit konz. Salzsäure auf 170° erhitzt. Beim Öffnen entweicht unter Druck Kohlendioxyd. Nachdem von gebildetem Humus abfiltriert ist, dampft man die salzsaure Lösung zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum in gewogener Schale zur Trockne, wobei das gebildete salzsaure Isobutylisoamylcarbinamin in Krystallen zurückbleibt. Die Hydrolyse verläuft, von der Humusbildung, die nicht ganz zu vermeiden ist, abgesehen, quantitativ.

I. 0,7022 g gaben 0,7220 g salzsaures Amin; berechnet: 0,799 g.
II. 1,3140 g „ 1,4012 g „ „ ; „ : 1,496 g.
III. 0,8675 g „ 0,9130 g „ „ ; „ : 0,987 g.

Isobutylisoamylcarbin-harnstoff,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].NH.CO.NH_2$

Frisch dargestelltes Isocyanat wird mit konz. wäßrigem Ammoniak versetzt, die Mischung kurz erwärmt und gut geschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrt das auf der wäßrigen Flüssigkeit schwimmende Öl zu dicken Klumpen, die abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Lange, prächtige Nadeln, die bei 103° schmelzen. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Ligroin und etwas auch in heißem Wasser.

0,1051 g gaben 12,9 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{24}ON_2$ (200):	Gefunden:
N 14,00	14,03 %

Symm. Isobutylisoamylcarbin-phenyl-harnstoff,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].NH.CO.NH.C_6H_5$

Frisch bereitetes Isocyanat wird tropfenweise mit der berechneten Menge frisch destillierten Anilins versetzt. Es findet starke Erwärmung statt. Die aufgekochte Mischung erstarrt nach längerem Stehen. Die Masse wird scharf abgesaugt oder

besser auf Ton abgepreßt und dann aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. Man erhält kleine Nadeln vom Schmp. 190°, die in Äther, Alkohol, Benzol und Ligroin löslich, in Wasser unlöslich sind.

0,1009 g gaben 8,7 ccm N bei 13° und 758 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{28}ON_2$ (276):		Gefunden:
N	10,15	10,11 %

Isobutylisoamylcarbin-carbaminsäure-äthylester,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH[CH_2.CH(CH_3)_2].NH.CO.OC_2H_5$

Frisch dargestellte ätherische Azidlösung wird mit absolutem Alkohol unter langsamem Verdunsten des Äthers im Verdrängungsapparat gekocht, der Alkohol verdampft und die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum fraktioniert. Unter 18 mm Druck geht das Urethan zwischen 160° und 170° als farblose Flüssigkeit über. In Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol löslich. Die Ausbeute war wenig befriedigend. Als Rückstand hinterblieb eine große Menge einer zähflüssigen, braunen Masse, aus der nur schwierig Diisobutylisoamylharnstoff vom Schmp. 228—230° herausgearbeitet werden konnte.

Bessere Ausbeuten an Urethan erhält man beim Kochen frisch destillierten Isocyanats mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler.

0,1750 g gaben 0 4393 g CO_2 und 0,1876 g H_2O.
0,3286 g „ 17,6 ccm N bei 26° und 751 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{27}O_2N$ (229):		Gefunden:
C	68,10	68,45 %
H	11,79	11,99 „
N	6,11	5,94 „

Isobutyl-isoamyl-carbin-amin
(4-Amino-2,7-dimethyl-octan),

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_2.CH(CH_3)_2$

Hydrochlorid. Wird nach dem Vorigen durch Spaltung von symm. Diisobutylisoamylcarbinharnstoff mit konz. Salzsäure im Rohr erhalten und krystallisiert beim Eindampfen der salzsauren Lösung in langen, spießigen Nadeln aus. Das Salz ist ungemein löslich in Wasser und löst sich auch in absolutem Alkohol, Äther und Benzol. Schmp. 173—174°.

I. 2,574 mg gaben 0,175 ccm N bei 28° und 748 mm.
0,1052 g „ 0,0794 g AgCl.
II. 0,2506 g „ 0,1856 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{24}NCl$ (193,46):	Gefunden: I.	II.
N	7,23	7,30	— %
Cl	18,35	18,68	18,32 „

Pikrat. Fällt aus der wäßrigen Lösung obigen Hydrochlorids auf Zusatz kalt gesättigter Natriumpikratlösung als gelber Niederschlag aus und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Kleine, dunkelgelbe Nädelchen vom Schmp. 115° bis 116°.

0,1138 g gaben 15,3 ccm N bei 25° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{26}O_7N_4$ (386):	Gefunden:
N 14,51	14,74 %

Zur Überführung in das freie Amin wird das Hydrochlorid in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand fraktioniert. Isobutylisoamylcarbinamin geht unter 744 mm Druck bei 186—190° über und bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von scharf aminartigem Geruch. Der Brechungsindex der Base wurde für H_α und H_β nach Pulfrich bestimmt und ergab bei 20° die Werte:

$$n = 1{,}42323,$$
$$n = 1{,}42295.$$

I. 0,1167 g gaben 0,3256 g CO_2 und 0,1566 g H_2O.
0,1758 g „ 14,4 ccm N bei 22° und 751 mm.
II. 0,1204 g „ 0,3526 g CO_2 und 0,1598 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{23}N$ (157):	Gefunden: I.	II.
C	76,43	76,10	76,28 %
H	14,64	15,01	14,85 „
N	8,92	9,18	— „

Die Base scheint identisch zu sein mit einem Amin vom Sdp. 190—192°, das Konowalow[1]) vor längerer Zeit aus Diisoamyl dargestellt hat. Letzteres gab beim Nitrieren u. a. ein Gemisch von zwei sekundären Nitroverbindungen; bei der

[1]) Ber. **29**, 2199 (1896); Chem. Zentralbl. **1906**, II, 314.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstand ein Gemisch der zugehörigen Amine, bei dessen Destillation eine Fraktion vom Sdp. 190—192° erhalten wurde. Konowalow stellte außer dem freien Amin noch dessen Hydrochlorid, Nitrat und Chloraurat dar, die nur sehr schwer krystallisieren, sowie weiter ein besonders charakteristisches Chloroplatinat, das in Wasser ziemlich schwer löslich ist und aus Alkohol in Nadelbüscheln krystallisiert. Auch obiges Amin gibt nun mit Platinchlorwasserstoffsäure eine gelbe Fällung, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen besteht.

Mit Kohlendioxyd liefert das Amin weiter, schon nach kurzem Stehen an der Luft, ein weißes Carbaminat, das in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich ist. Quecksilberchlorid- und Cadmiumjodidlösung endlich geben mit dem Amin weiße Fällungen, welche unter dem Mikroskop unregelmäßig begrenzte Täfelchen zeigen. Alle diese Salze wurden noch nicht näher untersucht.

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Umwandlung von alkylierten Malonsäuren in α-Aminosäuren

Von **Theodor Curtius†**

(Eingegangen am 4. November 1929.)

In gleicher Weise wie die zweibasischen Säuren bei der Umlagerung der Diazide schließlich die entsprechenden Diamine liefern, mußten aus den Monoaziden oder Azidsäuren nach der Curtiusschen Reaktion Aminosäuren entstehen. Man durfte weiter erwarten, daß bei der üblichen Darstellung von Dihydraziden aus den Diestern zweibasischer Säuren und Hydrazinhydrat als Zwischenprodukte Esterhydrazide auftreten, und daß diese sich also über die zugehörigen Esterazide zu Aminosäuren abbauen lassen.

Nun haben in der aromatischen Reihe Curtius und Davidis[1]) schon 1896 bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Terephtalsäureester neben dem Dihydrazid auch Terephtalesterhydrazid erhalten und letzteres weiter in Terephtalesterazid übergeführt. Curtius und Rimele[2]) haben sodann analog das Esterhydrazid der Bisdiazoessigsäure (Dihydrotetrazindicarbonsäure) gewonnen, das mit salpetriger Säure unter gleichzeitiger Oxydation Tetrazindicarbonsäureesterazid lieferte. Auch in der aliphatischen Reihe haben so Curtius und Hochschwender[3]) das Esterhydrazid und Esterazid der Oxalsäure dargestellt. Die Umlagerung dieser Esterazide war freilich in praktischer Hinsicht ohne besonderes Interesse, da die zugehörigen Aminosäuren auf sonstigen Wegen bedeutend leichter zugänglich sind. Anders, wenn es gelang, Malonsäure und alkylierte Malonsäuren der gleichen Reaktion zu

[1]) Dies. Journ. [2] **54**, 66 (1896).
[2]) Ber. **41**, 3108 (1908).
[3]) Dies. Journ. [2] **91**, 431 (1915).

unterwerfen; mußten doch hierbei die wegen ihrer Beziehung zu den Eiweißstoffen besonders wichtigen α-Aminosäuren entstehen.

Im Anschluß an die Darstellung des Esterhydrazids der Oxalsäure hat Herr K. Hochschwender schon vor längerer Zeit im hiesigem Institut aus Malonester und Hydrazinhydrat auch das Esterhydrazid der Malonsäure gewonnen. Da aber hierbei stets vorwiegend das Dihydrazid gebildet wird und die Ausbeute an Esterhydrazid nur 20% beträgt, gingen Curtius und Sieber[1]) statt von dem Malonester selbst von dem durch partielle Verseifung daraus leicht und mit guter Ausbeute erhältlichen Esterkaliumsalz (I) aus. Dieses gab mit Hydrazinhydrat quantitativ ein Hydrazidkaliumsalz (II), das bei der Behandlung mit Salzsäure und Natriumnitrit Malonazidsäure (III) lieferte, welch letztere endlich ohne besondere Isolierung beim Stehen und Erwärmen der salzsauren Reaktionslösung unmittelbar in das Hydrochlorid des Glykokolls (IV) überging.

I $CH_2\langle^{CO.OC_2H_5}_{CO.OK}$ II $CH_2\langle^{CO.NH.NH_2}_{CO.OK}$

III $CH_2\langle^{CO.N_3}_{CO.OH}$ IV $CH_2\langle^{NH_2}_{CO.OH}$.

Damit war ein einfaches, allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von α-Aminosäuren gefunden. Denn wie bei bei der Malonsäure selbst, ließ sich die Reaktion auch bei alkylierten Malonsäuren durchführen.

So haben bereits Curtius und Sieber[2]) aus Methylmalonsäure Alanin, aus Benzylmalonsäure Phenylalanin und aus Äthylmalonsäure α-Amino-n-buttersäure dargestellt. Es erwies sich als vorteilhaft, in solchen Fällen, in denen die betreffende Alkylmalonazidsäure (V) in Wasser schwer löslich ist oder beim Erwärmen in der salzsauren Lösung weitgehend zu Alkylmalonsäure und Stickstoffwasserstoff verseift wird, die Azidsäure durch Ausäthern zu isolieren und für sich in einem indifferenten Medium zu verkochen. An Stelle der

[1]) Ber. 54, 1430 (1921).
[2]) Ber. 54, 1430 (1921); 55, 1543 (1922).

erwarteten Isocyanate (VI) entstehen hierbei die isomeren N-Carbonsäureanhydride (VII) von Aminosäuren, die zuerst Leuchs[1]) aus den Aminosäuren selbst dargestellt hat durch Abspaltung von Chloräthyl bzw. Chlormethyl aus Carbäthoxyl- bzw. besser Carbomethoxylaminosäurechloriden. Die N-Carbonsäureanhydride geben beim Eindampfen mit Salzsäure äußerst leicht unter Austritt von Kohlendioxyd in die Hydrochloride der Aminosäuren über. Neben den N-Carbonsäureanhydriden erhält man beim Verkochen der Malonazidsäuren stets auch Anhydride der Aminosäuren und zwar seltener das Doppelanhydrid (VIII), das Diketopiperazin, sondern meist hochmolekulare Anhydride (IX), deren Bildung aus N-Carbonsäureanhydriden Leuchs[2]) ebenfalls schon beobachtet hat. Für die praktische Gewinnung der Aminosäuren ist dies ohne Bedeutung, da auch diese polymeren Anhydride beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr in berechneter Menge die Hydrochloride der zugehörigen Aminosäuren liefern.

V $R.CH\begin{cases}CO.N_3\\CO.OH\end{cases}$ VI $R.CH\begin{cases}N:CO\\CO.OH\end{cases}$ VII $R.CH\begin{cases}NH.CO\\CO.O\end{cases}$

VIII $R.CH\begin{cases}NH-CO\\CO-NH\end{cases}CH.R$ IX $\left[R.CH\begin{cases}NH\\CO\end{cases}\right]_x$

Curtius und Sieber[3]) haben beim Eindunsten der ätherischen Lösung von Malonazidsäure im Exsikkator eine Substanz erhalten, die schon mit Wasser lebhaft Kohlendioxyd entwickelte, und die sie darum als Glycin-N-carbonsäureanhydrid betrachteten. Herr H. Meier hat dann auf meine Veranlassung den Zerfall der Malon- und der Methylmalonazidsäure in indifferenten Medien näher untersucht. Beim Verkochen von Malonazidsäure in Äther entstand so in der Tat Glycin-N-carbonsäureanhydrid, das die von Leuchs[4]) angegebenen Eigenschaften besaß, und das in noch größerer Ausbeute, aber geringerer Reinheit beim Verkochen der Azidsäure unter Zu-

[1]) Ber. **39**, 857 (1906); Leuchs u. Manasse, Ber. **40**, 3235 (1907); Leuchs und Geiger, Ber. **41**, 1721 (1908); siehe auch Curtius und Semper, Ber. **46**, 1162 (1913).

[2]) Ber. **39**, 857 (1906); Leuchs und Geiger, Ber. **41**, 1721 (1908).

[3]) Ber. **54**, 1434 (1921).

[4]) Ber. **39**, 857 (1907).

satz von Chloroform erhalten wurde. Die N-Carbonsäureanhydride (VII) von α-Aminosäuren sind mit der „Isatosäure" von Kolbe[1]) vergleichbar, die heute richtiger Isatosäureanhydrid (X) genannt wird. Wie dieses mit Anilin unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Anlagerung von Anilin Anthranilsäureanilid (XI) liefert, war aus Glycin-N-carbonsäureanhydrid und Anilin die Entstehung des bekannten Glycinanilids[2]) (XII) zu erwarten; doch wurde statt dessen so nur polymeres Glycinanhydrid (XIII) erhalten, eine Anlagerung von Anilin trat nicht ein. Methylmalonazidsäure gab beim Verkochen in indifferenten Medien kein Alanin-N-carbonsäureanhydrid, das übrigens auch Leuchs nach seiner Methode nicht dargestellt hat, und beim Verkochen mit Methylalkol, wohl unter Zwischenbildung des normalen Isocyanats, ein freilich nicht rein erhältliches, öliges Urethan (XIV), das bei der Hydrolyse mit Salzsäure in Kohlendioxyd und Alaninhydrochlorid zerfiel, während Malonazidsäure beim Verkochen mit Methylalkohol kein Urethan, sondern wieder das polymere Anhydrid (XIII) lieferte. Malonazidsäure neigt also bei der Umlagerung mehr zur Bildung von N-Carbonsäureanhydrid, Methylmalonazidsäure dagegen mehr zur Bildung des normalen Isocyanats.

X $C_6H_4\langle{}^{NH.CO}_{CO.O}$ XI $C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{CO.NH.C_6H_5}$

XII $CH_2\langle{}^{NH_2}_{CO.NH.C_6H_5}$ XIII $\left[CH_2\langle{}^{NH}_{CO}\right]_x$

XIV $CH_3.CH\langle{}^{NH.CO.OC_2H_5}_{CO.OH}$

Ich habe dann Herrn W. Lehmann veranlaßt, auch die n-Propylmalonsäure in gleicher Richtung zu untersuchen. Vom n-Propylmalonester ausgehend, wurde so über das Ester- und Hydrazidkaliumsalz aus n-Propylmalonazidsäure (XV) die schon bekannte α-Amino-n-valeriansäure (XVI) dargestellt. Als Zwischenprodukt beim Verkochen der Azidsäure in indifferenten Medien wurde ein bald voluminös, bald glasig erstarrender rotgelber Körper erhalten, der wahrscheinlich aus

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 476 (1884); vergl. auch Curtius u. Semper, Ber. **46**, 1162 (1913).

[2]) Majert, D. R. P. 59121, 59874; Friedländer, III, 916, 918.

einem Gemisch von N-Carbonsäureanhydrid (VII) und polymerem Anhydrid (IX) besteht. Im Anschluß an die Arbeiten von Curtius und Cäsar[1]) sowie von Curtius und Rechnitz[2]) über die Umwandlung von Methyl- und Äthylmalonsäurediazid in Acet- und Propionaldehyd wurde n-Propylmalonester weiter auch in das Dihydrazid und dieses in das Diazid (XVII) übergeführt, das bei der Umlagerung den erwarteten n-Butyraldehyd (XVIII) lieferte.

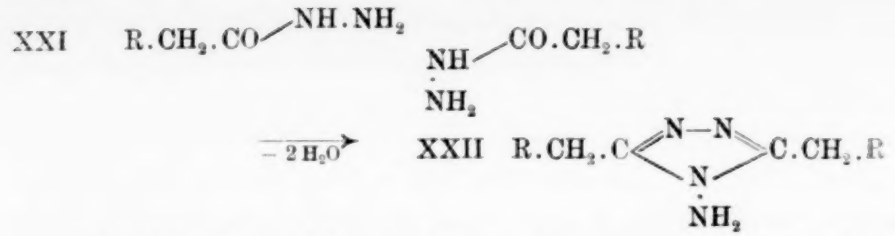
XV $CH_3.CH_2.CH_2.CH\langle^{CO.N_3}_{CO.OH}$ XVI $CH_3.CH_2.CH_2.CH\langle^{NH_2}_{CO.OH}$

XVII $CH_3.CH_2.CH_2.CH\langle^{CO.N_3}_{CO.N_3}$ XVIII $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$

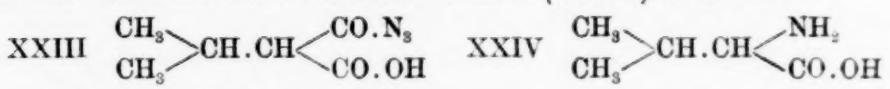
Mit Fräulein A. Benckiser habe ich sodann versucht, die Darstellung von α-Aminosäuren aus Alkylmalonazidsäuren noch zu verallgemeinern. Man geht danach nicht von Alkylmalonestern, sondern von alkylierten Cyanessigestern aus. Diese werden nach dem Verfahren von E. Fischer und Brauns[3]) mit konz. Schwefelsäure zu Alkylmalonamidsäuren verseift, deren Kaliumsalze mit Hydrazin die gleichen Hydrazidkaliumsalze liefern sollten, wie die Kaliumsalze der Alkylmalonestersäuren. Das zunächst so aus Isobutylcyanessigester erhaltene isobutylmalonamidsaure Kalium (XIX) reagierte aber beim Erhitzen mit wasserfreiem Hydrazin im Rohr in anderer Richtung; unter Abspaltung von Kohlendioxyd entstand eine sauerstofffreie Base, die sich als Diisoamyl-N-aminotriazol (XXII) erwies. Das wohl zunächst gebildete Hydrazidkaliumsalz (XX) war vermutlich unter Abspaltung von Kaliumcarbonat in Isobutylacethydrazid (XXI) übergegangen, das dann bei der angewandten hohen Temperatur weiter durch Vereinigung zweier Moleküle unter Wasseraustritt das N-Aminotriazol (XXII) lieferte[4]) (R = C_4H_9).

XIX $R.CH\langle^{CO.NH_2}_{CO.OK}$ XX $R.CH\langle^{CO.NH.NH_2}_{CO.OK}$

[1]) Dies. Journ. [2] **94**, 299 (1916).
[2]) Dies. Journ. [2] **94**, 309 (1916).
[3]) Ber. **47**, 3182 (1914).
[4]) Vgl. Pellizzari, Gazz. chim. ital. [2] **26**, 430 (1899); siehe auch Stollé, dies. Journ. [2] **68**, 464 (1903).

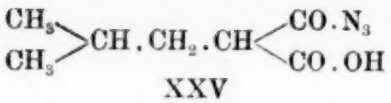


Fräulein Benckiser stellte weiter nach der Vorschrift von E. Fischer und Brauns[1]) aus Isopropylcyanessigester Isopropylmalonamidsäure dar, deren Kaliumsalz beim Erhitzen mit wasserfreiem Hydrazin im Rohr je nach den Bedingungen entweder Isopropylmalonsäuredihydrazid oder bei energischerer Einwirkung wieder ein N-Aminotriazol (XXII, $R = C_3H_7$) lieferte; beim Kochen am Rückflußkühler dagegen entstand, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, das gewünschte Hydrazidkaliumsalz (XX, $R = C_3H_7$). Letzteres ließ sich aber viel besser aus Isopropylmalonester über das Esterkaliumsalz gewinnen. Die weiter daraus erhaltene Isopropylmalonazidsäure (XXIII), die E. Fischer und Brauns[2]) schon früher aus dem Esteramid über die Ester- und Hydrazidsäure dargestellt hatten, gab beim Verkochen der ätherischen Lösung neben einem N-Carbonsäureanhydrid wieder ein polymeres Anhydrid, die beide bei der Hydrolyse die bekannte α-Aminoisovaleriansäure (XXIV) lieferten.

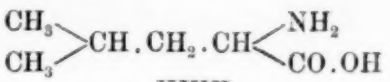


Herr M. Schenck hat ferner im hiesigen Institut Isobutylmalonester über das Ester- und Hydrazidkaliumsalz in Isobutylmalonazidsäure (XXV) übergeführt und aus dieser endlich die bekannte α-Aminoisobutylessigsäure (XVI), das Leucin, gewonnen. Man kann hier, wie bei der Malonazidsäure, von der Azidsäure aus in einer Operation durch Erwärmen mit Salzsäure zur Aminosäure gelangen. Läßt man bei der Darstellung der Azidsäure, ohne diese sofort mit Äther aufzunehmen, die Reaktionsflüssigkeit mehrere Stunden stehen, so scheidet sich ein fester, explosiver Körper aus, der sich überraschenderweise als Isobutylmalonsäureamidazid (XVII) erwies; wie diese Verbindung hierbei entsteht, konnte nicht klargelegt werden.

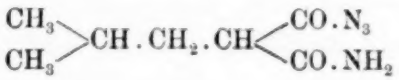
[1]) Ber. 47, 3182 (1914). [2]) Ebenda S. 3185.



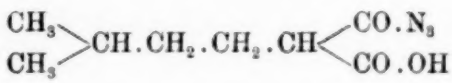
XXV

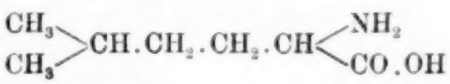


XXVI

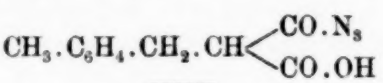
XXVII 

Herr W. Wirbatz hat sodann einerseits aus Isoamylcyanessigester über das Amidkaliumsalz und andererseits aus Isoamylmalonester über das Esterkaliumsalz das zugehörige Hydrazidkaliumsalz und daraus weiter über die Isoamylmalonazidsäure (XXVIII) die bisher noch nicht beschriebene α-Aminoisoamylessigsäure (XXIX) dargestellt. Auch hier ist wegen des glatten Verlaufs der vom Malonester ausgehende Weg entschieden vorzuziehen. Die salzsaure Aminosäure läßt sich direkt aus der Azidsäure durch Eindampfen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad in einer einzigen Operation und in vorzüglicher Ausbeute (80%) gewinnen.

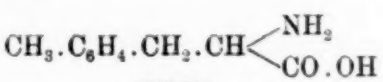
XXVIII 

XXIX 

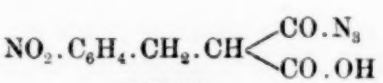
Auf meine Veranlassung haben endlich noch, vom Malonester ausgehend, Herr J. Gaier aus m-Xylylmalonazidsäure (XXX) das noch unbekannte m-Tolylalanin (XXXI) und Herr W. Mühlhäusser aus p-Nitrobenzylmalonazidsäure (XXXII) das bereits auf anderem Wege erhaltene p-Nitrophenylalanin (XXXIII) gewonnen. Bei der m-Xylylmalonazidsäure (XXX) gelang es, aus dem in ätherischer Lösung erhaltenen amorphen Verkochungsprodukt mittels Essigester eine geringe Menge krystallisiertes Di-m-xylyldiketopiperazin (VIII; $R = CH_3.C_6H_4.CH_2$) auszuziehen.



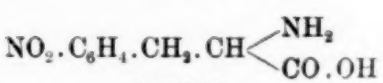
XXX



XXXI

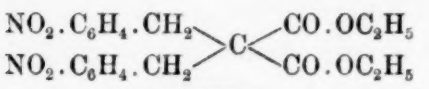


XXXII

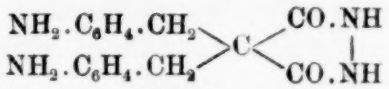


XXXIII

Da bei der Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonester neben Mono-p-nitrobenzylmalonester stets auch mehr oder weniger Di-p-nitrodibenzylmalonester (XXXIV) erhalten wird, wurde auch dessen Verhalten gegen Hydrazin näher untersucht. Bei mehrtägigem Kochen des disubstituierten Esters mit Hydrazinhydrat, rascher mit wasserfreiem Hydrazin entstand unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak infolge gleichzeitiger Reduktion der beiden Nitrogruppen ein gut krystallisierendes Hydrazi-diamin (XXXV).



XXXIV



XXXV

Wie ich mit meinen Schülern früher gezeigt habe[1]), lassen sich aus Mono- bzw. Dialkylmalonsäuren durch Umlagerung der neutralen Diazide beliebige Aldehyde bzw. Ketone darstellen. Die im Vorhergehenden kurz skizzierten Untersuchungen geben nunmehr auch einen einfachen Weg an, um von denselben alkylierten Malonsäuren aus mittels der Monoazide oder Azidsäuren die verschiedensten α-Aminosäuren aufzubauen.

Beschreibung der Versuche

I. Esterhydrazide der Malonsäure

(Nach Versuchen von **Karl Hochschwender**)

Malonsäure-äthylester-hydrazid,

$NH_2.NH.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$

Eine Lösung von 50 g Malonsäurediäthylester in der gleichen Menge absoluten Alkohols wurde auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt und im Verlauf von 2 Stunden unter öfterem Umschütteln eine Lösung von 6 g Hydrazinhydrat in 20 ccm Alkohol zugetropft. Nach 12stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Malonsäuredihydrazid[2]) abgesaugt; seine Menge betrug 3 g.

[1]) Dies. Journ. [2] **94**, 273 (1916).

[2]) Curtius, Schöfer und Schwan, dies. Journ. [2] **51**, 187 (1895).

Das Filtrat wurde im Vakuum bei 40° abdestilliert und dann in Eis gekühlt. Hierbei fiel Malonsäureäthylesterhydrazid (4,5 g) aus. Das Rohprodukt schmolz bei 69—70°. Es wurde mit kaltem absolutem Alkohol aufgenommen, vom ungelösten abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Man erhielt so 3,5 g reines Esterhydrazid entsprechend einer Ausbeute von 20% der Theorie. Die Substanz bildet kurze, derbe Prismen vom Schmp. 70°. Zur Analyse wurde das Produkt nochmals in kaltem Alkohol gelöst und durch teilweises Verdunsten des letzteren wieder abgeschieden; der Schmelzpunkt hatte sich dabei nicht erhöht.

0,1404 g gaben 0,2104 g CO_2 und 0,0896 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{10}O_3N_2$ (146):		Gefunden:
C	41,09	40,88 %
H	6,85	7,15 „

Einwirkung von Hydrazin. Eine Probe obigen Esterhydrazids wurde in Alkohol gelöst, mit Hydrazinhydrat versetzt und erwärmt; alsbald fielen weiße Nadeln von Malonsäuredihydrazid aus, die bei 150 statt 152°[1]) schmolzen.

Verhalten beim Erhitzen. Das Malonesterhydrazid wurde im Schwefelsäurebad erhitzt. Die Substanz schmolz bei 70°, bei 150—160° trat Gasentwicklung ein, und die bis dahin klare Flüssigkeit trübte sich. Nach dem Erkalten wurde der feste Rückstand aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz schmolz bei 265° unter Braunfärbung. Sie war jedenfalls identisch mit dem poly-Cyclomalonylhydrazid,

$$\left[CH_2\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right]_x$$

das Bülow und Bozenhardt[2]) zuerst dargestellt haben, und wurde gleich diesem aus der Lösung in Ammoniak beim Ansäuern mit Essigsäure wieder abgeschieden.

Benzalverbindung. 1,5 g Malonsäureäthylesterhydrazid wurden in 300 ccm Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit der berechneten Menge Benzaldehyd

[1]) Curtius, Schöfer und Schwan, dies. Journ. [2] **51**, 187 (1895).

[2]) Ber. **42**, 4790 (1909).

geschüttelt, wobei das Kondensationsprodukt als weißer Niederschlag ausfiel. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden farblose, zu Büscheln vereinigte Nädelchen erhalten vom Schmp. 112°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Sekundäres Malonsäure-äthylester-hydrazid,
$C_2H_5O.CO.CH_2.CO.NH.NH.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$

50 g Malonsäurediäthylester wurden mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols und 6 g Hydrazinhydrat in der Bombe auf 120—130° erhitzt. Das entstandene feste Produkt wurde abgesaugt und mehrmals mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Seine Menge betrug 7 g. Schmp. 266° unter Zersetzung und Braunfärbung. Diese in Wasser äußerst schwer lösliche Substanz war wiederum poly-Cyclomalonylhydrazid[1]).

Das alkoholische Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingedampft, das ausgeschiedene Produkt vom unveränderten Malonester abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Die Substanz (4,5 g) schmolz bei 125°, aber nicht klar. Das Rohprodukt wurde mit 120 g warmem Chloroform ausgeschüttelt, filtriert und mit Ligroin in feinen Nädelchen wieder abgeschieden. Erhalten: 3,5 g vom Schmp. 129°. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildete danach feine Nadeln, die bei 133—134° klar schmolzen; die Schmelze wurde bei 185° trübe und bei höherem Erhitzen wieder fest. Die Analyse gab auf das sekundäre Malonsäureäthylesterhydrazid stimmende Zahlen.

0,1970 g gaben 19,4 ccm N bei 13° und 724 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_6N_2$ (260):		Gefunden:
N	10,77	11,03 %

[1]) Bülow u. Bozenhardt, Ber. 42, 4790 (1909).

II. Zwischenprodukte bei der Synthese von Glykokoll und α-Alanin aus Malon- und Methylmalonazidsäure

(Nach Versuchen von **Henry Meier**[1])

Glycin-N-carbonsäure-anhydrid und polymeres Glycin-anhydrid,

(Aus Malonazidsäure)

I. Versuch. 10 g malonhydrazidsaures Kalium wurden nach den Angaben von Curtius und Sieber[2]) dargestellt und mit salpetriger Säure in Malonazidsäure übergeführt. Die ätherische Lösung der Malonazidsäure wurde über Natriumsulfat getrocknet, wobei schon in der Kälte sich reichlich Stickstoff entwickelte. Dann wurde der Äther langsam in eine mit Eis gefüllte Saugflasche abdestilliert, welche mit einem Eudiometerrohr zum Auffangen und Messen des entweichenden Stickstoffs in Verbindung stand. Es wurden nur noch 200 ccm Gas (berechnet 1400 ccm) erhalten. Nachdem fast der gesamte Äther übergetrieben war, begann aus der rückständigen Flüssigkeit Glycincarbonsäureanhydrid in langen Nadeln auszukrystallisieren. Diese wurden abgesaugt und mit wenig Äther ausgewaschen. Die Ausbeute betrug bei mehreren Versuchen nicht mehr als 0,25 g entsprechend nur 4 % der Theorie. Die Substanz krystallisierte aus Essigester in derben, kleinen Prismen, wie auch Leuchs[3]) fand, der diese Verbindung zuerst auf anderem Wege dargestellt hat.

II. Versuch. Bei weiteren Versuchen wurden nach dem Abdestillieren etwa der Hälfte des Äthers 100 ccm Chloroform zugefügt. Schon in der Siedehitze schieden sich in reichlicher Menge etwas gelbliche Krystalle aus; sie wurden nach dem Erkalten abgesaugt. Ausbeute: 1,0 g. Beim Umkrystallisieren

---

[1]) Vgl. Henry Meier, „Über die Zwischenprodukte bei der Synthese von α-Aminosäuren aus Malonsäuren und über einige Reaktionen mit starren Säureaziden". Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Ber. **54**, 1430 (1921).

[3]) Ber. **39**, 857 (1906).

des Rohprodukts aus heißem Essigester hinterblieb ein gelblicher Körper; dieser war bei 300° noch nicht geschmolzen und stellte das polymere Glycinanhydrid dar, das nach Leuchs[1]) aus Glycin-N-carbonsäureanhydrid so leicht unter Abspaltung von Kohlendioxyd entsteht. Aus dem Filtrat krystallisierte Glycin-N-carbonsäureanhydrid in derben, kleinen Prismen aus.

Zur Stickstoffbestimmung wurde ein nach I., zur Kohlenstoff und Wasserstoff-Bestimmung ein nach II. erhaltenes und aus Essigester umkrystallisiertes Präparat verwandt.

0,1980 g gaben 0,2641 g CO_2 und 0,0613 g H_2O.
0,1984 g „ 22,9 ccm N bei 12° und 758 mm.

Berechnet für $C_3H_3O_2N$(101,05):		Gefunden:
C	35,64	36,39 %
H	2,99	3,46 „
N	13,86	13,61 „

Einwirkung von Anilin. 0,45 g fein gepulvertes Glycincarbonsäureanhydrid wurden in 0,8 g frisch destilliertes Anilin (2 Mol.) eingetragen und nach Aufhören der Kohlendioxydentwicklung das Produkt mit Wasser zur Vertreibung des überschüssigen Anilins abgekocht. Der Rückstand erwies sich als polymeres Glycinanhydrid. Aus dem heißen wäßrigen Filtrat fiel beim Abkühlen noch eine geringe Menge desselben Körpers aus.

Malonazidsäure und Methylalkohol

Die ätherische Lösung von Malonazidsäure, aus 10 g Hydrazidkaliumsalz, wurde mit 100 ccm wasserfreiem Methylalkohol versetzt, der Äther möglichst rasch abdestilliert und die methylalkoholische Lösung noch einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Dabei scheiden sich unter Stickstoff- und Kohlendioxydentwicklung weiße Flocken (0,3 g) ab. Beim Einengen des Filtrats fiel noch eine weitere Menge (0,2 g) des gleichen Körpers aus. Diese Substanz bräunte sich bei 240°, schwärzte sich bei 275° und war bei 300° noch nicht geschmolzen. Sie zeigte auch alle anderen Eigenschaften des polymeren Glycinanhydrids.

---

[1]) Ber. **39**, 860 (1906).

Methylmalonazidsäure in indifferenten Medien

Methylmalonazidsäure[1]) wurde ganz analog behandelt, wie bei der Malonazidsäure beschrieben. Nach dem Kochen mit Äther schieden sich beim Einengen keine Krystalle aus; es hinterblieb ein gelbes Öl, das sich im Vakuumexsiccator mit großer Gewalt plötzlich zersetzte. Beim Kochen unter Zusatz von Chloroform setzten sich Schmieren ab, und die Chloroformlösung hinterließ nach dem Abgießen und Eindunsten eine gelbe Gallerte, die, mit Äther angerieben, einen amorphen Körper von sehr hohem Schmelzpunkt (bei 215° Schwärzung) hinterließ. Ein Zusatz von Benzol gab völlige Verschmierung. α-Alanin-N-carbonsäureanhydrid wurde nicht gefunden.

Methylmalonazidsäure und Methylalkohol.

Die ätherische Lösung der Methylmalonazidsäure wurde, wie oben bei der Malonazidsäure beschrieben, mit 100 ccm Methylalkohol versetzt und abdestilliert. Es trat Stickstoffentwicklung, aber fast keine Trübung in der alkoholischen Flüssigkeit ein. Auch beim Einengen blieb diese klar und hinterließ schließlich 2 g eines gelblichen, schwerflüssigen Öls. Das rohe Urethan wurde mit konz. Salzsäure im Bombenrohr 6 Stunden lang auf 90° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck von Kohlendioxyd. Der klare Bombeninhalt wurde mit Wasser verdünnt und zur Entfärbung mit Tierkohle aufgekocht. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterblieb salzsaures α-Alanin als farblose Krystallmasse. Das Salz schmolz nach dem Trocknen auf Ton im Vakuumexsiccator bei 142°. Das Mikroskop zeigte neben den anisotropen Krystallen des salzsauren Alanins auch die isotropen Wachstumsformen des regulären Chlorammoniums. Demgemäß fiel auch die Chlorbestimmnng zu hoch aus.

0,2284 g gaben 0,3129 g AgCl.

Berechnet für $C_3H_8O_2NCl$ (125,55):		Gefunden:
Cl	28,24	33,89 %

Zur Trennung vom Chlorammonium wurde die salzsaure Aminosäure in Methylalkohol gelöst und trockener Chlorwasser-

[1]) Curtius u. Sieber, Ber. 54, 1436 (1921).

stoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach sorgfältiger Eiskühlung wurde der ungelöste Salmiak abfiltriert und die alkoholische Lösung noch eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit hinterließ beim Eindunsten im Vakuum salzsauren Alaninmethylester als weiße Krystallmasse, die bei 151° schmolz, während Curtius und Lang[1]) 157° angeben. Die Substanz enthielt immer noch etwas Salmiak.

0,0871 g gaben 0,0960 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2NCl$ (139,57):		Gefunden:
Cl	25,41	27,26 %

Eine Probe des salzsauren Methylesters wurde in Wasser gelöst, unter Eiskühlung mit einigen Tropfen konz. Natriumnitritlösung versetzt und das gelbe Öl mit Äther ausgezogen. Die konz. ätherische Lösung des α-Diazopropionsäuremethylesters[2]) gab mit einem Jodkrystall lebhafte Stickstoffentwicklung.

III. Synthese der α-Amino-n-valeriansäure aus n-Propylmalonazidsäure und des n-Butyraldehyds aus n-Propylmalonsäurediazid

(Bearbeitet von **Wilhelm Lehmann**[3])

n-Propyl-malon-äthylestersaures Kalium,

$CH_3.CH_2.CH_2.CH(COOC_2H_5).COOK$

Nach der allgemeinen Methode von Curtius und Sieber[4]) zur Darstellung der Kaliumsalze von Malonestersäuren werden 100 g n-Propylmalonsäurediäthylester (Kahlbaum) vom Sdp. 114° bei 22 mm mit 50 ccm absolutem Alkohol verdünnt und mit der zur Verseifung der einen Carbäthoxylgruppe berechneten Menge reinsten Kalis (29 g), das in 600 ccm absolutem Alkohol gelöst ist, in der Kälte versetzt. Nach 12 stündigem Stehen wird das Ganze aufgekocht, von eventuell ausgeschiedenem

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 560 (1891).

[2]) Curtius u. Lang, dies. Journ. [2] **44**, 561 (1891); Curtius u. Müller, Ber. **37**, 1270 (1904).

[3]) Vgl. Wilhelm Lehmann, „Synthese des n-Butyraldehyds aus n-Propylmalonazid und der α-Amino-n-valeriansäure (Norvalin) aus n-Propylmalonazidsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1923. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[4]) Ber. **55**, 1544 (1922).

Dikaliumsalz und Pottasche abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol abdestilliert. Das zurückbleibende schwach gelbliche Öl erstarrt nach längerem Stehen und öfterem Umrühren im Exsiccator. Um das Esterkaliumsalz möglichst farblos zu erhalten, ist es zweckmäßig, das sehr gut gepulverte Ätzkali, ohne zu erwärmen, im Alkohol zu lösen. Man erhält dann eine weiße, wachsartige, äußerst hygroskopische Masse, die aber stets noch unveränderten Diäthylester enthält. Selbst durch Verreiben mit trockenem Äther ist das Salz schwer von anhaftendem unverseiftem Ester zu befreien, da sich mit dem Äther meist eine höchstens durch Zentrifugieren zu trennende Emulsion bildet. Das so möglichst rein gewonnene Esterkaliumsalz schmilzt schon bei Wasserbadtemperatur. Ausbeute: 90 g entsprechend 85% der Theorie. Unter dem Mikroskop erweist es sich als krystallin und anisotrop; näheres ist nicht zu erkennen.

I. 0,3998 g gaben 0,1252 g K_2CO_3.
II. 0,3167 g „ 0,0938 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_5H_{13}O_4K$ (212,2):		Gefunden: I.	II.
K	18,4	17,6	16,8%

n-Propyl-malon-hydrazidsaures Kalium,

$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO.NH.NH_2).CO.OK$

50 g Esterkaliumsalz werden mit 15 g (berechnet 11,8 g) Hydrazinhydrat, das mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols verdünnt ist, kurz erwärmt, bis Reaktion, die sich durch lebhaftes Aufsieden zu erkennen gibt, eintritt. Man entfernt sofort die Flamme und überläßt das Reaktionsgemisch eine Stunde sich selbst. Darauf destilliert man den Alkohol und das überschüssige Hydrazin im Vakuum ab. Gegen Ende der Destillation schäumt die Masse so stark, daß man gezwungen ist, zu unterbrechen. Man gießt den Rückstand noch warm in eine Schale und läßt im Vakuum über Schwefelsäure erstarren. Das so dargestellte Hydrazidkaliumsalz ist fast hydrazinfrei und erstarrt meist über Nacht. Das Salz ist sehr hygroskopisch und krystallisiert in farblosen, rechtwinklig abgebrochenen, prismatischen, anisotropen Täfelchen vom unscharfen Schmelzpunkt 120°. Ausbeute: 45 g entsprechend 96,3% der Theorie.

Da das angewandte Esterkaliumsalz, wie angegeben, stets noch unveränderten Diäthylester enthält, mußte das daraus gewonnene Hydrazidkaliumsalz n-Propylmalonsäuredihydrazid enthalten. Die Analyse ergab daher einen beträchtlich zu geringen Kaliumwert.

0,2467 g gaben 0,0702 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_6H_{11}O_3N_2K$ (198,2):		Gefunden:
K	19,73	16,24 %

Einwirkung von Benzaldehyd und Acetophenon. Die wäßrige Lösung von 3 g Hydrazidkaliumsalz wurde nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure mit 2 g Benzaldehyd (berechnet 1,6 g) geschüttelt. Es schied sich ein gelbliches, mit Benzaldazin verunreinigtes Produkt aus. Ersteres wurde mit trockenem Äther entfernt und die zurückbleibende farblose Substanz mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten wurden bis zu 1,3 g einer Benzalverbindung, die sich sowohl durch den Schmp. 222° als auch durch die Analyse als das später näher beschriebene Dibenzal-n-propylmalonsäuredihydrazid erwies.

0,0650 g gaben 8,9 ccm N bei 14° und 749,8 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_4$ (350,3):		Gefunden:
N	16,0	15,8 %

Das Hauptprodukt, die Benzalverbindung der n-Propylmalonhydrazidsäure, ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich darum nicht aus, kann aber auch aus dem Filtrat nicht isoliert werden, da beim Einengen selbst im Vakuum Zersetzung eintritt.

Beim Schmelzen von 2 g Hydrazidkaliumsalz mit 1,5 g Acetophenon im Schwefelsäurebad bei 130° wurde, wie die folgende Analyse zeigte, nur das später näher beschriebene Diacetophenon-n-propylmalonsäuredihydrazid vom Schmp. 211° erhalten.

0,0998 g gaben 13,6 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_2N_4$ (378,4):		Gefunden:
N	14,81	15,06 %

n-Propyl-malon-hydrazidsäure,
$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO.NH.NH_2).CO.OH$

Beim Ansäuern einer ganz konzentrierten wäßrigen Lösung des Hydrazidkaliumsalzes mit verdünnter Salzsäure fällt die freie, Hydrazidsäure als farbloses, krystallines Pulver nach längerem Stehen aus. Da sie schon in kaltem Wasser leicht löslich ist, konnte die Ausbeute nicht über 20% gesteigert werden. n-Propylmalonhydrazidsäure schmilzt bei 139° unter Gasentwicklung. Unter dem Mikroskop zeigt sie winzige, isotrope, zusammengeballte Prismen. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer und gibt mit Benzaldehyd nur eine Trübung.

0,1006 g gaben 15,9 ccm N bei 12° und 748,6 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}O_3N_2$ (160,1):		Gefunden:
N	17,5	18,38%

n-Propyl-malon-azidsäure,
$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO.N_3).CO.OH$

5 g Hydrazidkaliumsalz werden in 40 ccm Wasser gelöst, filtriert, mit der berechneten Menge Natriumnitrit (2 g) versetzt und nach Überschichten mit 100 ccm Äther unter guter Eiskühlung und öfterem Umschütteln mit der vorgekühlten berechneten Menge verdünnter Salzsäure (aus 5,9 ccm 37,5-prozent. Säure) langsam versetzt. Eine ganz schwache Gasentwicklung ist hierbei nicht zu vermeiden. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Äther wurden die Auszüge mit Wasser gewaschen und über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Beim Abblassen des Äthers mit trockner Luft hinterbleibt die Azidsäure als gelbes, explosives Öl, das sich aber bald unter Gasentwicklung in eine gelbe, in Äther unlösliche, voluminöse Masse umwandelt, welche im Exsiccator vollständig eintrocknet. Dieses unscharf schmelzende Produkt besteht aus einem Gemisch von N-Carbonsäureanhydrid und polymerem Anhydrid der α-Amino-n-valeriansäure. Unter dem Mikroskop erkennt man anisotrope Täfelchen neben vorn zugespitzten schmalen Prismen; auf Zusatz von Anilin bilden sich an einzelnen Krystallen Gasbläschen: Entwicklung von Kohlendioxyd aus dem N-Carbonsäureanhydrid.

Verkochen der n-Propylmalonazidsäure in Äther und Tetrachlorkohlenstoff

1. Versuch. Die Azidsäure aus 5 g Hydrazidkaliumsalz wurde mit 200 ccm Äther aufgenommen, die Lösung über Natriumsulfat getrocknet und am Verdrängungsapparat gekocht. Erhalten: 410 ccm Gas oder 72,6% der berechneten Menge. Die ätherische Flüssigkeit wurde bis auf 20 ccm abdestilliert. Nach dem Erkalten schied sich eine geringe Menge von Nädelchen ab, welche abfiltriert und mit trockenem Äther nachgewaschen wurden. Schmp. 161° unter Gasentwicklung. Zur Analyse reichte die Substanz, welche sehr wahrscheinlich das α-Amino-n-valeriansäure-N-carbonsäureanhydrid,

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO\\CO.O\end{cases}$$

darstellt, nicht aus.

Setzt man das Abdampfen des Äthers fort, so explodiert der Rückstand unter Umständen unter Zertrümmerung des Kolbens. Beim Einengen im Exsiccator bei Zimmertemperatur tritt langsames Aufschäumen ein, und es hinterbleibt wiederum das voluminöse, rotgelbe, in Äther unlösliche Gemisch der Anhydride (3,5 g).

2. Versuch. Die Azidsäure aus 10 g Hydrazidkaliumsalz wurde mit Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und die getrocknete Lösung 3 Stunden wie oben gekocht, bis die Gasentwicklung aufhörte. Erhalten: 1080 ccm Gas oder 95,6% der Theorie. Die Flüssigkeit wurde bis auf etwa 30 ccm abdestilliert. Ein N-Carbonsäureanhydrid schied sich nicht aus. Die Flüssigkeit läßt sich ohne Gefahr und ohne besondere weitere Gasentwicklung im Exsiccator zur Trockne bringen. Das Gemisch der Anhydride (7,2 g) erscheint hier gelbrot, glasig und spröde.

Salzsaure α-Amino-n-valeriansäure, $CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2,HCl).CO.OH$

10 g obigen, bei der Verkochung der n-Propylmalonazidsäure mit Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Gemisches der Anhydride wurde im Einschmelzrohr mit 25 ccm konz. Salzsäure 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres

war erheblicher Druck vorhanden (Kohlendioxyd). Auch Geruch nach Butyraldehyd war stets wahrnehmbar.

Die salzsaure Lösung wurde von ausgeschiedenen Salmiakkrystallen getrennt, mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle aufgekocht und filtriert. Beim Einengen fiel salzsaure α-Amino-n-valeriansäure in Nadeln aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne wurde eine weitere Menge gewonnen. Zur Entfernung von beigemengtem Salmiak wurde das Rohprodukt mit absolutem Alkohol digeriert. Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung im Vakuum hinterblieben 4,7 g reine salzsaure α-Amino-n-valeriansäure in farblosen, kleinen, unregelmäßig begrenzten, anisotropen Täfelchen mit den von A. Lipp[1]) angegebenen Eigenschaften, der die Verbindung aus n-Butyraldehyd zuerst dargestellt hat. Schmp. 188° unter Zersetzung.

0,0934 g gaben 0,0874 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{12}O_2NCl$ (153,6):		Gefunden:
Cl	23,10	23,15%

Die Aufspaltung von 14,5 g der Anhydride, die nach dem Verkochen der Azidsäure mit Äther erhalten wurden, verlief analog mit einer Ausbeute von 7 g reiner salzsaurer α-Amino-n-valeriansäure vom Schmp. 188°.

Salzsaurer α-Amino-n-valeriansäure-äthylester,
$CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2,HCl).CO.OC_2H_5$

2 g salzsaure α-Amino-n-valeriansäure wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und noch eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung von ausgeschiedenen Spuren Salmiak abfiltriert und im Vakuum über Kali eingedunstet. Es hinterblieben 2 g salzsaurer α-Amino-n-valerian-säureäthylester in strahligen Rosetten. Das stark hygroskopische Salz schmolz sehr unscharf bei 65° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0658 g gaben 0,0569 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{16}O_2NCl$ (181,6):		Gefunden:
Cl	19,52	21,40%

[1]) Ann. Chem. **211**, 360 (1882).

α-Diazo-n-valeriansäure-äthylester,

$CH_3.CH_2.CH_2.CN_2.CO.OC_2H_5$.

0,3 g salzsaurer α-Amino-n-valeriansäureester wurden in eiskalter konz. wäßriger Lösung mit 0,2 g Natriumnitrit versetzt. Der Diazoester schied sich sofort als Wolke aus, ohne daß Gasentwicklung eintrat. Er wurde mit Äther ausgeschüttelt, die gelbe Lösung mit wenig Wasser und einigen Tropfen Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb der Diazoester als angenehm riechendes, goldgelbes, beständiges Öl.

Der Diazoester wird durch Salzsäure unter heftigem Aufschäumen von Stickstoff zersetzt; die entfärbten Öltropfen enthalten nunmehr Monochlor-n-valeriansäureester. Jod bewirkte ebenfalls heftiges Aufschäumen von Stickstoff; der entstandene Dijodester gab mit konz. wäßrigem Ammoniak kein krystallisiertes Dijodamid.

α-Amino-n-valeriansäure,

$CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$

Zur Überführung in die freie Aminosäure wurde das salzsaure Salz nach der Vorschrift von A. Lipp[1]) mit Silberoxyd behandelt. Eine Lösung von 1,5 g reiner salzsaurer Aminosäure in 50 ccm Wasser wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge (1,5 g) frisch dargestelltem Silberoxyd kräftig geschüttelt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat zur Entsilberung in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelsilbers wurde auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich reichliche Mengen der voluminös krystallisierenden Aminosäure abschieden. Die Mutterlauge wurde im Exsiccator über Schwefelsäure völlig eingedunstet. Erhalten wurde 1 g ganz reine α-Amino-n-valeriansäure (ber. 1,1 g), die die angegebenen Eigenschaften zeigte[2]). Sie bildete ein lockeres, sich fettig anfühlendes Pulver von mikroskopischen, schwach anisotropen, unregelmäßig begrenzten Tafeln von süßem Geschmack, welche bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimierten. Bei raschem

[1]) Ann. Chem. 211, 359 (1882).

[2]) Ann. Chem. 211, 360 (1882); Slimmer, Ber. 35, 404 (1902).

Erhitzen trat ohne vorheriges Schmelzen Zersetzung ein. Löslich in kaltem, besonders leicht in heißem Wasser, wenig löslich in Alkohol.

I. 0,1015 g gaben 0,1508 g CO_2 und 0,0874 g H_2O.
0,1229 g „ 12,8 ccm N bei 21° und 754,3 mm.
II. 0,1444 g „ 0,2650 g CO_2 und 0,1223 g H_2O.

Berechnet für $C_5H_{11}O_2N$ (117,1):		Gefunden: I.	II.
C	51,26	51,02	50,10%
H	9,47	9,64	9,48 „
N	12,00	12,01	—

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch das von A. Lipp[1]) und später von Baum[2]) beschriebene Kupfersalz dargestellt. 1 g α-Amino-n-valeriansäure wurde in 20 ccm Wasser gelöst und mit einem Überschuß neutraler Kupferacetatlösung versetzt. Nach kurzem Stehen fiel das Kupfersalz in Form winziger, blaßblauer, sich fettig anfühlender, in Wasser sehr schwer löslicher Blättchen aus, welche sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen zersetzten.

0,1282 g gaben 0,0340 g CuO.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4N_4Cu$ (295,8):		Gefunden:
C	21,49	21,20%

n-Propyl-malonsäure-dihydrazid, $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO.NH.NH_2)_2$

20 g käuflicher n-Propylmalonsäurediäthylester werden mit 12 g Hydrazinhydrat (ber. 10 g) am eingeschliffenen Rückflußkühler langsam erhitzt, bis der Eintritt der Reaktion sich durch lebhaftes Aufsieden zu erkennen gibt. Man überläßt nun das Gemisch sich selbst, bis das Sieden nachgelassen hat, und erwärmt dann noch eine weitere Stunde. Nach 12stündigem Stehen ist der ganze Kolbeninhalt zu einer festen Masse erstarrt, die abgesaugt und mit absolutem Alkohol nachgewaschen wird. Aus dem Filtrat läßt sich durch Abdestillieren des Alkohols und nochmaliges Erhitzen eine weitere Menge Dihydrazid gewinnen, so daß die Ausbeute fast quantitativ wird. Erhalten: 16,5 g, entsprechend 96% der Theorie. Durch Umkrystalli-

[1]) Ann. Chem. **211**, 359 (1882).
[2]) Ber. **19**, 508 (1886).

sieren aus gewöhnlichem Alkohol erhält man lange, farblose, anisotrope Prismen mit schiefer Auslöschung zur Längsachse. Schmp. 158°.

0,1574 g gaben 0,2387 g CO_2 und 0,1170 g H_2O.
0,0839 g „ 24,1 ccm N bei 20° und 752,5 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}O_2N_4$ (174,2):		Gefunden:
C	41,36	41,37 %
H	8,10	8,31 „
N	32,16	23,30 „

Dihydrochlorid. Scheidet sich beim Eingießen einer konz. alkoholischen Lösung des Dihydrazids in ätherische Salzsäure in nahezu berechneter Menge in winzigen zusammengehäuften Blättchen und Täfelchen sofort rein aus. Im Schmelzröhrchen sintert das Salz bei 119°, bläht sich bei 160° zu einer schaumigen Masse auf und schmilzt klar bei 180°.

0,1496 g gaben 0,1726 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{16}O_2N_4Cl_2$ (247,12):		Gefunden:
Cl	28,70	28,54 %

Dibenzalverbindung. Fällt beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des Dihydrazids, mit der berechneten Menge Benzaldehyd flockig aus und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, ein mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 224° unter Braunfärbung und Zersetzung.

0,1713 g gaben 25,0 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_4$ (350,3):		Gefunden:
N	16,0	16,2 %

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird entsprechend aus dem Dihydrazid durch Kondensation mit Salicylaldehyd dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 203°.

0,1122 g gaben 15,2 ccm N bei 24,5° und 751 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382,3):		Gefunden:
N	14,66	14,79 %

Diacetophenonverbindung. Das Dihydrazid wird mit einem geringen Überschuß Acetonphenon im Schwefelsäurebad bei 135° geschmolzen. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem festen Kuchen, der pulverisiert und aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert wird. Anisotrope,

farblose Täfelchen und Prismen mit rhombischer Begrenzung. Schmp. 235°.

0,1006 g gaben 13,8 ccm N bei 23° und 749,6 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_2N_4$ (378,4):		Gefunden:
N	14,81	15,10 %

n-Propyl-malonsäure-diazid, $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO.N_3)_2$

Man versetzt die wäßrige Lösung von 1 Mol. Dihydrazid mit 2 Mol. Natriumnitrit und läßt aus einem Tropftrichter langsam 2 Mol. verdünnte, vorgekühlte Salzsäure zufließen. Unter ganz schwacher Gasentwicklung fällt das Diazid als gelbes Öl aus, das mit Äther aufgenommen wird. Die ätherischen Auszüge werden mit Wasser gewaschen und schnell über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abblasen einer Probe der ätherischen Lösung bleibt das Diazid als gelbes, intensiv riechendes Öl zurück, das aber sehr bald schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung und lebhaftem Aufschäumen Stickstoff entwickelt, auf dem Spatel verpufft und bei raschem Erhitzen im Reagensrohr mit scharfem Knall explodiert.

n-Propyl-malonsäure-dianilid,
$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO.NHC_6H_5)_2$

Die ätherische Lösung des Diazids aus 5 g Dihydrazid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge (6 g) Anilin versetzt und bis zum Aufsieden des Äthers erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte schieden sich 0,15 g schiefwinklig begrenzte, langgestreckte, anisotrope Prismen aus mit schiefer Auslöschung zur Längsachse, die nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 202° zeigten und noch nicht näher untersucht wurden. Das Filtrat gab nach längerem Stehen 7,5 g einer zweiten Ausscheidung von langen, anisotropen Prismen mit rechtwinkligem Bruch und schiefer Auslöschung zur Längsachse, welche bei 198° schmolzen.

0,1718 g gaben 14,6 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296,3):		Gefunden:
N	9,46	9,60 %

n-Propyl-malonsäure-di-p-toluidid,
$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO.NH.C_6H_4.CH_3)_2$

Wurde analog dem Anilid aus der gleichen Menge Diazid dargestellt. Auch hier fielen zuerst 0,12 g dünne, prismatische, schwach anisotrope Nadeln aus mit schiefer Auslöschung zur Längsachse; sie schmolzen bei 244° und wurden noch nicht näher untersucht. Die Hauptmenge (8 g) schied sich erst über Nacht aus. Das Di-p-toluidid krystallisiert in rechtwinklig begrenzten, langgestreckten Prismen oder breiteren Tafeln mit schiefer Auslöschung zur Längsachse, die lebhaft polarisieren. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmp. 186° konstant.

0,1633 g gaben 13,1 ccm N bei 20° und 750,2 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (324,3):		Gefunden:
N	8,64	8,99 %

n-Butyliden-diisocyanat, $CH_3.CH_2.CH_2.CH(N:CO)_2$

Die getrocknete ätherische Lösung von n-Propylmalonsäurediazid aus 5 g Dihydrazid wird im Verdrängungsapparat so lange unter Rückfluß gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Erhalten: 1050 ccm Gas; ber. 1200 ccm. Darauf wird der Äther langsam nahezu vollständig abdestilliert und die letzten Reste im Vakuum entfernt. Man erhält so 3,76 g Isocyanat als gelbes, äußerst stechend riechendes Öl, das sich bei Luftzutritt unter Gasentwicklung zersetzt.

Wird das frisch bereitete Isocyanat mit der berechneten Menge Anilin unter Eiskühlung versetzt, so tritt eine derart heftige Reaktion ein, daß die ganze Masse verkohlte. 2 g Isocyanat wurden darum in 20 ccm trocknem Äther gelöst und mit der berechneten Menge (2,7 g) Anilin versetzt. Nach Abdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieb ein zähes Harz, aus dem aber der erwartete Butyliden-diphenyl-diharnstoff noch nicht rein isoliert wurde. Aus dem Isocyanat und p-Toluidin entstand gleichfalls nur ein zähes, braunes Harz, das nicht weiter untersucht wurde.

Dibutyliden-harnstoff-dicarbaminsäure-äthylester,

$$CO\begin{<}NH.CH(CH_2.CH_2.CH_3).NH.CO.OC_2H_5\\NH.CH(CH_2.CH_2.CH_3).NH.CO.OC_2H_5\end{>}$$

Die getrocknete ätherische Lösung des Diazids aus 5 g Dihydrazid wird im Verdrängungsapparat mit absolutem Alkohol unter langsamem Abdestillieren des Äthers so lange erhitzt, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Aufgefangen wurden 950 ccm; ber. 1200 ccm. Nach völligem Verjagen des Alkohols hinterblieb ein gelbes Öl von nicht unangenehmen Geruch, das, noch warm in den Exsiccator gestellt, zum größten Teil langsam krystallinisch erstarrte. Durch Abpressen auf Ton erhält man ein schwach gelbliches, verfilztes Gewirr von mikrokrystallinen, unregelmäßig begrenzten, anisotropen Blättchen, die bei 82° erweichen, bei 86° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen und an feuchter Luft schon langsam Butyraldehyd entwickeln. Ausbeute: 1,3 g. Die Analysen passen annähernd auf ein gemischtes Harnstoffurethan.

I. 0,1148 g gaben 0,2026 g CO_2 und 0,0819 g H_2O.
0,1481 g „ 20,7 ccm N bei 19,5° und 754,6 mm.
II. 0,1446 g „ 0,2572 g CO_2 und 0,1058 g H_2O.
0,1028 g „ 15,0 ccm N bei 20,5° und 754,5 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{30}O_5N_4$ (346,4):		Gefunden I.	II.
C	52,00	48,2	48,5 %
H	8,73	7,98	8,20 „
N	16,18	16,14	16,40 „

Hydrolyse. 0,45 g obigen Harnstoffurethans wurden mit 7 ccm 5 procent. Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Die anfänglich in der verdünnten Schwefelsäure schwimmende Substanz schmolz zu einem Öl und verschwand nach und nach beim Kochen. In demselben Maße destillierte der entstandene n-Butyraldehyd mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über. Auch anhaltende Gasentwicklung (Kohlendioxyd) war hierbei wahrzunehmen. In der zurückbleibenden gelbgefärbten Flüssigkeit war kaum Verharzung eingetreten.

n-Butyliden-m-nitrobenzhydrazid,
$CH_3.CH_2.CH_2.CH:N.NH.CO.C_6H_4.NO_2$

Der nach dem vorigen aus 0,45 g Harnstoffurethan erhaltene und in wasserhellen Öltropfen auf dem Kondenswasser der Vorlage schwimmende n-Butyraldehyd wurde durch Zusatz von Wasser vollständig in Lösung gebracht und eine Lösung von m-Nitrobenzhydrazid in wenig heißem Alkohol unter Umschütteln in kleinen Portionen so lange zugesetzt, bis der Geruch nach dem Aldehyd verschwunden war. Dabei fiel gleichzeitig das farblose Kondensationsprodukt krystallinisch aus. Seine Menge betrug 0,25 g. Die Substanz wurde aus heißem Alkohol unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung umkrystallisiert. Lange, zum Teil haarförmige, anisotrope Nadeln vom Schmp. 131°. Unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich schon in kaltem Alkohol.

0,1498 g gaben 23,2 ccm N bei 18,5° und 753 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$ (235,2):		Gefunden:
N	17,88	17,95 %

IV. Isobutyl- und Isopropylmalonamidsäure und Synthese der α-Aminoisovaleriansäure aus Isopropylmalonazidsäure

(Bearbeitet von **Anneliese Benckiser**[1])

Einwirkung von Isobutylbromid auf Cyanessigester

Die Einwirkung von Isobutyljodid auf Natriumcyanessigester hat bereits Henry[2]) untersucht und so Isobutylcyanessigester vom Sdp. 220—240° dargestellt. Wir haben statt des Jodids das billigere Bromid verwandt, dabei aber stets auch Diisobutylcyanessigester erhalten.

Der erforderliche Cyanessigsäureäthylester wurde anfangs nach der Vorschrift von Noyes[3]) dargestellt, wobei aber statt der angegebenen 53% nur 36% Ausbeute erhalten

[1]) Vgl. Anneliese Benckiser, „Untersuchungen über die Isobutyl- und Isopropylmalonamidsäure. Synthese der α-Amidoisovaleriansäure aus Isopropylmalonsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1923. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Jahresbericht f. Chem. 1889, 638.

[3]) Journ. Am. Soc. 26, 1545 (1904).

wurden, weitere Mengen wurden später fertig von C. A. F. Kahlbaum bezogen. Sdp. 202—215°.

Zu 166 g Cyanessigsäureäthylester (1,25 Mol) läßt man unter Umschütteln eine Lösung von 28,2 g Natrium (1,05 Mol) in 338 ccm absolutem Alkohol allmählich zufließen, fügt zu der ausgeschiedenen Krystallmasse 167 g Isobutylbromid (1,05 Mol) und erwärmt etwa 15 Stunden auf dem Wasserbade, bis das Bromid verschwunden ist. Nach dem Erkalten filtriert man vom Bromnatrium ab, verjagt den Alkohol zunächst auf dem Wasserbade, dann unter vermindertem Druck möglichst vollständig, verdünnt den Rückstand mit etwa der fünffachen Menge Wasser und äthert das sich abscheidende rote Öl aus. Nachdem die ätherische Lösung einige Stunden über Natriumsulfat getrocknet ist, verdampft man den Äther und destilliert das dunkelgefärbte Öl bei 13—14 mm Druck.

Ein geringer Vorlauf (3 g) bis 98° wurde für sich aufgefangen. Die Hauptmenge (130 g) destillierte von 98—127° über. Es hinterblieben etwa 6 g eines dunkeln Öles, das beim Versuch, es überzutreiben, sich unter Entwicklung von Dämpfen zersetzte. Das von 98—127° übergegangene Destillat wurde nochmals unter 13—14 mm Druck fraktioniert und dabei 5 Fraktionen aufgefangen.

I.	Fraktion von	98—103°;	22,5 g
II.	„ „	103—108°;	30,0 g
III.	„ „	108—112°;	25,0 g
IV.	„ „	112—119°;	18,5 g
V.	„ „	119—127°;	22,0 g

Bei der Verseifung (siehe unten) zeigte sich, daß in den Fraktionen (103—112°) sich fast nur Monoisobutylcyanessigester befand, während die höher siedenden Anteile (112—127°) Diisobutylcyanessigester enthielten. Es erwies sich aber als unmöglich, die betreffenden Ester rein und von konstantem Siedepunkt darzustellen. Vielleicht läßt sich die Ausbeute an dem Monoester, analog der verbesserten Darstellung monosubstituierter Malonester nach dem Verfahren von Leuchs[1]), durch Anwendung eines großen Überschusses von freiem Cyanessigester erhöhen.

[1]) Ber. 44, 1507 (1911).

Diisobutyl-malon-amidsäure,
$[(CH_3)_2CH.CH_2]_2C(CO.NH_2).CO.OH$

Wurde analog der Isopropylmalonamidsäure nach der Vorschrift von E. Fischer und Brauns[1]) durch Verseifung des rohen Diisobutylcyanessigsäureäthylesters mit starker Schwefelsäure folgendermaßen hergestellt:

12 g einer Fraktion vom Sdp. 112—119° bei 14 mm wurden mit 110 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure 20 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das gelbbraun gefärbte Gemisch allmählich auf etwa 480 g Eisstückchen gegossen, wobei sich die Säure augenblicklich in dicken Flocken abschied. Die Krystallisation wurde durch mehrstündiges Abkühlen des Gemisches mit Eis und Kochsalz wesentlich begünstigt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Eiswasser ausgewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Ausbeute: 6 g. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in Kaliumbicarbonat gelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, um etwas unveränderten Diisobutylcyanessigester und Diisobutylmalonamidester zu entfernen. Aus der wäßrigen Flüssigkeit wurde der darin gelöste Äther mit einem Luftstrom verjagt und die Lösung dann unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel Diisobutylmalonamidsäure in weißen, krystallinen Flocken aus. Diese wurden nach einigem Stehen abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten: 3,5 g. Aus der ätherischen Lösung krystallisierten 1,2 g durch partielle Verseifung entstandenen Diisobutylmalonamidesters aus.

Die Säure wurde aus heißem verdünntem Alkohol (1:1) umkrystallisiert und bildete danach schöne Nädelchen vom Schmp. 142°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ebenso in Benzol, Essigester, Chloroform und Äther, in Ligroin selbst beim Erwärmen kaum, in Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton schon in der Kälte spielend löslich. Von Alkalien, Alkalibicarbonat und Ammoniak wird die Säure nur bei schwachem Erwärmen bis 60° aufgenommen.

---

[1]) Ber. 47, 3182 (1914).

I. 0,1488 g gaben 0,3333 g CO_2 und 0,1340 g H_2O.
0,1448 g „ 8,6 ccm N bei 24° und 751 mm.
II. 0,1463 g „ 0,3295 g CO_2 und 0,1297 g H_2O.
0,1395 g „ 8,2 ccm N bei 24° und 749 mm.
III. 0,1906 g „ 0,4278 g CO_2 und 0,1682 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{21}O_3N$ (215,2):		Gefunden: I.	II.	III.
C	61,37	61,15	61,44	61,23 %
H	9,85	10,07	9,92	9,87 „
N	6,51	6,75	6,62 %	—

Äthylester. Entsteht als Nebenprodukt bei der Verseifung des Diisobutylcyanessigesters und scheidet sich bei der Reinigung der rohen Diisobutylmalonamidsäure, wie oben erwähnt, aus der ätherischen Lösung in großen Krystallen vom Schmp. 76° aus. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol.

I. 0,1852 g gaben 0,4362 g CO_2 und 0,1718 g H_2O.
0,1976 g „ 9,9 ccm N bei 23° und 755 mm.
II. 0,1607 g „ 8,4 ccm N „ 24° „ 751 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{25}O_3N$ (243,2):		Gefunden: I.	II.
C	64,15	64,26 %	—
H	10,36	10,38 „	—
N	5,76	5,74	5,97 %

Kaliumsalz. 8 g Diisobutylmalonamidsäure wurden mit einer Lösung der berechneten Menge Kaliumhydroxyd (2,1 g) in 25 ccm Wasser neutralisiert und die klare Flüssigkeit durch mehrtägiges Stehen im Vakuumexsiccator zur Krystallisation gebracht. Ausbeute: 9 g; berechnet 9,4 g. Farblose Krystalle vom Schmp. 93°.

I. 0,1500 g gaben 7,0 ccm N bei 24° und 752 mm
0,2938 g „ 0,0772 g K_2CO_3.
II. 0,1416 g „ 6,7 ccm N bei 24° und 757 mm.
III. 0,1034 g „ 4,7 ccm N „ 13° „ 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_3NK$ (253,2):		Gefunden: I.	II.	III.
N	5,53	5,31	5,42	5,37 %
K	15,45	14,87 %	—	—

Weitere Versuche über die Verseifung der mittleren Fraktionen

1. 18 g vom Sdp. 111—119° bei 12—14 mm gaben 9,2 g Diisobutylmalonamidsäure, welche in das Kaliumsalz vom Schmp. 93° übergeführt wurden.

2. 70 g vom Sdp. 105—117° bei 12—14 mm lieferten 13,5 g einer Säure, deren Kaliumsalz neben diisobutylmalonamidsaurem Kalium vom Schmp. 93° auch kleine Mengen des später näher beschriebenen monoisobutylmalonamidsauren Kaliums vom Schmp. 203° enthielt.

Verseifung der höchst siedenden Fraktionen

Aus 21 g einer Fraktion vom Sdp. 119—127° bei 12 bis 14 mm wurden 12,5 g einer Säure erhalten, welche diisobutylmalonamidsaures Kalium vom Schmp. 93° lieferte.

Verseifung der niederst siedenden Fraktionen

Monoisobutyl-malon-amidsäure,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO.NH_2).CO.OH$.

Die Verseifung wurde mit konz. Schwefelsäure in gleicher Weise wie bei den anderen Fraktionen vorgenommen.

1. Aus 30 g einer Fraktion vom Sdp. 103—108° bei 12—14 mm wurden 15 g einer Säure erhalten, deren Kaliumsalz bei 203° schmolz.

2. Aus 25 g einer Fraktion vom Sdp. 108—112° bei 12 bis 14 mm entstanden 11 g Säure, deren Kaliumsalz ebenfalls bei 203° schmolz.

Die Amidsäure schied sich beim Ausgießen der schwefelsauren Lösung auf Eis flockig krystallinisch aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Eiswasser ausgewaschen und mit Bicarbonat digeriert. Dabei blieb ein unlöslicher Rückstand, der mit Äther aufgenommen wurde. Auch die Bicarbonatlösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Beide ätherische Lösungen hinterließen einen krystallinen Rückstand, welcher aus Äther in feinen Nädelchen vom Schmp. 85° erhalten wurde. Dieser Körper stellte den Äthylester der Isobutylmalonamidsäure dar und gab auch bei der Analyse hierauf stimmende Zahlen.

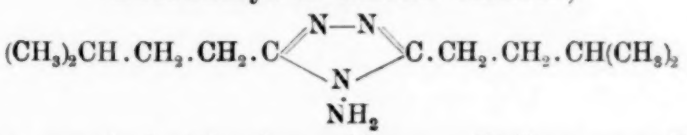
0,1746 g gaben 0,3682 g CO_2 und 0,1464 g H_2O.
0,1380 g „ 9,4 ccm N bei 23° und 748 mm.

Berechnet für $C_9H_{17}O_3N$ (187,1):		Gefunden:
C	57,72	57,53%
H	9,14	9,38 „
N	7,48	7,74 „

Beim Ansäuern der Bicarbonatlösung fiel Isobutylmalonamidsäure krystallin aus. Schmp. 140—146°. Die Säure wurde noch nicht analysiert. Die gleichzeitige Entstehung des zugehörigen Esters beweist aber, daß es sich hier nur um Monoisobutylmalonamidsäure handeln kann.

Die rohe Amidsäure wurde mit Kalilauge neutralisiert. Beim Stehen im Exsiccator bildete sich eine Krystallhaut, welche von der Lösung getrennt und auf Ton getrocknet wurde. Dieses Kaliumsalz erwies sich durch seinen Schmp. 93° als diisobutylmalonamidsaures Kalium. Die Lösung wurde nun weiter im Exsiccator zur Trockne gebracht, wobei monoisobutylmalonamidsaures Kalium in Gestalt einer traubenförmig erstarrten, hygroskopischen Masse sich abschied, die erst bei 203° schmolz, und die sich also von dem schön krystallisierenden, kaum hygroskopischen diisobutylmalonamidsauren Kalium wesentlich unterschied.

Diisoamyl-N-amino-triazol,



10 g monoisobutylmalonamidsaures Kalium vom Schmelzpunkt 203° wurden mit 3 g wasserfreiem Hydrazin einen Tag lang im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt. Beim Öffnen wurde starker Druck und Entwicklung von Ammoniak wahrgenommen. Im Rohr hatte sich eine schön krystallisierte Masse abgeschieden. Diese wurde im Mörser mit wenig Wasser verrieben, wobei das gebildete Diisoamylaminotriazol in schönen Blättchen ungelöst blieb. Das Rohprodukt (2,7 g) wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus heißem verdünntem Alkohol (1 : 1) umkrystallisiert. Man erhält so glänzende Blätter (1,8 g), welche bei 178° schmelzen.

I. 0,1772 g gaben 0,4145 g CO_2 und 0,1703 g H_2O.
3,046 mg gaben 0,652 ccm N bei 20° und 765 mm.
II. 2,488 mg „ 0,525 ccm N bei 20° und 765 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4$ (224,2):		Gefunden: I.	II.
C	64,22	64,03%	—
H	10,78	10,80 „	—
N	25,00	25,10 „	24,96%

Die Substanz reagiert gegen Lackmus neutral und ist in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser kaum, in heißem wenig löslich. Aus saurer Lösung wird die Verbindung mit Natronlauge unverändert wieder ausgefällt. Beim Eindampfen einer Lösung in konz. Salzsäure hinterbleiben feine Nädelchen des Hydrochlorids. Nitrit bewirkt in der Lösung in Eisessig keine Rötung (Tetrazinbildung). Mit Benzaldehyd wird in saurer Lösung kein Kondensationsprodukt erhalten.

Die wäßrige Mutterlauge vom Diisoamyl-N-aminotriazol wurde im Exsiccator völlig eingedunstet. Es hinterblieben 4,5 g einer teils öligen, teils krystallinischen hygroskopischen Masse. Sie wurde mit wenig Wasser aufgenommen und das ungelöst bleibende Öl abfiltriert. Beim Ansäuern trat lebhafte Kohlendioxyd-Entwicklung ein. Beim Schütteln der Lösung mit Benzaldehyd entstand nur Benzaldazin, das sich in Äther glatt ohne Rückstand auflöste.

Hydrazin und diisobutylmalonamidsaures Kalium

5 g Kaliumsalz (Schmp. 93°) wurden mit 2,5 g Hydrazinhydrat 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Ammoniakentwicklung war dabei nicht festzustellen. Nach dem Erkalten erstarrte die Lösung zu einer krystallinen Masse, die im Vakuum von unverändertem Hydrazin befreit wurde. Eine Probe des Rückstandes gab, in Wasser gelöst und mit Benzaldehyd geschüttelt, keinen Niederschlag. Beim Umkrystallisieren der Hauptmenge aus heißem Alkohol schied sich das unveränderte Kaliumsalz wieder aus.

0,1278 g gaben 6,5 ccm N bei 23° und 747 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_3NK$ (253,2):	Gefunden:
N 5,53	5,78%

Die zurückerhaltene Substanz wurde nochmals 5 Stunden lang mit Hydrazinhydrat am Rückflußkühler gekocht und wie oben behandelt. Die wäßrige Lösung des Rückstands gab mit Benzaldehyd wiederum keinen Niederschlag. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure fiel Diisobutylmalonamidsäure aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 142° schmolz.

Isopropyl-malon-amidsäure, $(CH_3)_2CH.CH(CO.NH_2).CO.OH$

Isopropylcyanessigester wurde nach dem Verfahren von E. Fischer und Flatau[1]) dargestellt und nach der Vorschrift von E. Fischer und Brauns[2]) mit konz. Schwefelsäure verseift. Die so erhaltene Isopropylmalonamidsäure ist in Wasser bedeutend leichter löslich, als die früher beschriebene Isobutylmalonamidsäure und fällt darum der Hauptmenge nach beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Eiswasser erst nach längerem Stehen in der Kälte aus. Auch muß man die Rohsäure mit konz. Bikarbonatlösung aufnehmen, die Lösung nach dem Ausschütteln mit Äther mit konz. Salzsäure unter starker Abkühlung vorsichtig ansäuern und die abgeschiedene Amidsäure nur mit wenig Eiswasser auswaschen. Die reine Säure zeigte den Schmp. 158° und auch die übrigen angegebenen Eigenschaften. Die Analyse der Säure ergab folgende Werte:

I. 0,2430 g gaben 0,4438 g CO_2 und 0,1656 g H_2O.
0,1200 g „ 9,9 ccm N bei 17° und 749 mm.
II. 0,1300 g „ 10,6 ccm N bei 17,5° und 750 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_3N$ (145):		Gefunden: I.	II.
C	49,62	49,82	— %
H	7,64	7,63	— „
N	9,66	9,52	9,41 „

Kaliumsalz. Die Säure wird in dem berechneten Volumen normaler Kalilauge gelöst und die Flüssigkeit im Exsiccator zur Trockne eingedunstet. Das Salz schmilzt bei 215° und ist stark hygroskopisch.

I. 0,3435 g gaben 0,1599 g K_2SO_4.
0,1564 g „ 9,5 ccm N bei 11° und 755 mm.
II. 0,3057 g „ 0,1171 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_6H_{10}O_3NK$ (183,2):		Gefunden: I.	II.
N	7,64	7,32	— %
K	21,34	20,89	21,67 „

Einwirkung von Hydrazin auf isopropylmalonamidsaures Kalium

I. Versuch. 5 g Kaliumsalz wurden mit 2 g wasserfreiem Hydrazin im Bombenrohr einen Tag lang auf 120°

[1]) Ber. 42, 2983 (1909). [2]) Ber. 47, 3182 (1914).

erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich das Rohr mit einer krystallinen, halbbreiigen Masse erfüllt. Beim Öffnen war kein besonderer Druck und nur schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar. Der Rohrinhalt wurde im Exsiccator vom überschüssigen Hydrazin möglichst befreit und die Masse dann mit absolutem Alkohol verrieben und abgesaugt.

Der mit Alkohol ausgezogene Rückstand löste sich völlig in kaltem Wasser mit alkalischer Reaktion. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte sich unter Aufbrausen Kohlendioxyd. Mit Benzaldehyd entstand nur Benzaldazin, ein Zeichen, daß ein Diammoniumsalz vorlag.

Der Rückstand beim Eindampfen des alkoholischen Filtrats war dagegen größtenteils in kaltem Wasser recht schwer löslich. Die ungelöste Hauptmenge wurde abfiltriert und getrocknet. Sie erwies sich als Isopropyl-malonsäure-dihydrazid. Ausbeute: 1 g Rohprodukt. Das wäßrige Filtrat von letzterem zeigte die gleichen Reaktionen, wie das ursprüngliche Produkt nach dem Ausziehen mit Alkohol.

Zur Unterführung in die Dibenzalverbindung wurden 0,5 g des rohen Dihydrazids in viel warmem Wasser gelöst, eine kleine Menge unlöslicher Flocken abfiltriert und das Filtrat mit 0,2 g Benzaldehyd versetzt. Auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure fiel die Benzalverbindung als voluminöser, weißer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem absolutem Alkohol wurden farblose, wollartige Flöckchen erhalten vom gleichen Schmp. 254° wie das Rohprodukt. Ausbeute: 0,2 g.

2,967 mg gaben 7,428 mg CO_2 und 1,649 mg H_2O.
4,305 mg „ 0,586 ccm N bei 20° und 759 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_4$ (350):		Gefunden:
C	68,53	68,30 %
H	6,28	6,22 „
N	15,99	15,84 „

Isopropylmalonsäurediazid. Ein anderer Teil des rohen Dihydrazids wurde in Wasser gelöst, mit Eis gekühlt, mit Natriumnitrit versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Das Azid fiel sofort als ölige Wolke aus, die leicht von Äther aufgenommen wurde. Stickstoffwasserstoff schien sich dabei nur in Spuren zu bilden. Die ätherische

Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet. Beim schnellen Verdunsten des Äthers blieb das Azid als Öl zurück, das sich im Exsiccator unter Bildung einer lackartigen Substanz zersetzte. Das frisch bereitete Azid, mit Wasser vorsichtig verkocht, entwickelte ein Gas, das Kohlendioxyd enthielt, beim Eindampfen der wäßrigen Lösung blieb der entstandene Harnstoff als klebrige Masse zurück.

Beim Auflösen des rohen Dihydrazids in viel kaltem Wasser konnten unlösliche Blättchen abfiltriert werden. Diese gaben keine Benzalverbindung und waren in Säuren leicht löslich. Sie erwiesen sich durch den Schmp. 202° und die übrigen Eigenschaften als das unten näher beschriebene Diisobutyl-N-aminotriazol.

II. Versuch. 7 g isopropylmalonamidsaures Kalium wurden mit 4 g wasserfreiem Hydrazin unter Druck auf 125° erhitzt. Hierbei trat stärkere Ammoniakentwicklung ein. Dementsprechend wurde mehr (0,4 g) Diisobutylaminotriazol vom Schmp. 202° erhalten. Isopropylmalonsäuredihydrazid konnte nur in Spuren als Benzalverbindung (Schmelzpunkt 254°) nachgewiesen werden.

III. Versuch. 10 g isopropylmalonamidsaures Kalium wurden mit 4,5 g wasserfreiem Hydrazin in der Bombe einen Tag lang auf 145—150° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe wurde starke Ammoniakentwicklung wahrgenommen. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das überschüssige Hydrazin im Vakuumexsiccator entfernt und der krystalline Rückstand im Mörser mit wenig Wasser angerieben. Hierbei blieben glänzende Schuppen von Diisobutylaminotriazol ungelöst zurück. Das Rohprodukt (2,5 g) wurde aus heißem verdünnten Alkohol (1 : 1) umkrystallisiert. Schmp. 202°.

I. 3,656 mg gaben 8,186 mg CO_2 und 3,300 mg H_2O.
3,766 mg „ 0,920 ccm N bei 21° und 760 mm.
II. 3,325 mg „ 0,816 ccm N „ 21° „ 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_4$ (196,2):		Gefunden: I.	II.	
C	61,23	61,11	—	%
H	10,20	10,01	—	„
N	28,57	28,36	28,49	„

Diisobutylaminotriazol bildet glänzende Blättchen, welche in absolutem Alkohol und heißem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser unlöslich sind. In Äther ist die Verbindung schwer löslich, von Mineralsäuren wird sie leicht aufgenommen. Das Hydrochlorid scheidet sich aus einer Lösung in konz. Salzsäure in feinen Nädelchen aus.

Das stark alkalisch reagierende wäßrige Filtrat vom Diisobutylaminotriazol wurde im Exsiccator wieder zur Trockne gebracht. Es blieben noch 4,5 g einer hygroskopischen Masse zurück. Eine in Wasser gelöste Probe gab beim Ansäuern starke Entwicklung von Kohlendioxyd und beim Schütteln mit Benzaldehyd einen gelben Niederschlag von Benzaldazin, der sich in absolutem Äther vollkommen auflöste.

IV. Versuch. 3,5 g isopropylmalonamidsaures Kalium wurden mit 1,5 g wasserfreiem Hydrazin im Schliffkölbchen 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Salz in Lösung ging. Ammoniakgeruch war nicht wahrnehmbar. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, der im Exsiccator getrocknet und von überschüssigem Hydrazin befreit wurde. Eine angesäuerte Probe gab beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Benzalverbindung. Beim Ansäuern einer weiteren Probe der alkalisch reagierenden konz. wäßrigen Lösung fiel Isopropylmalonamidsäure von Schmp. 158° unverändert wieder aus. Die Hauptmenge des unveränderten Produktes wurde nunmehr mit einem Überschuß von wasserfreiem Hydrazin (2 g) 5 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Das erstarrte Produkt zeigte sich bei den angegebenen Proben noch immer als unverändert.

V. Versuch. 3,5 g isopropylmalonamidsaures Kalium wurden mit 2 g wasserfreiem Hydrazin zunächst schwach erwärmt, wobei die Substanz unter Aufschäumen allmählich in Lösung ging. Die klare Flüssigkeit wurde sodann 10 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten. Nach dem Erkalten erstarrte das stark nach Ammoniak riechende Reaktionsprodukt zu einem Kristallbrei, der im Exsiccator getrocknet wurde. Der sehr hygroskopische Rückstand wurde mit absolutem Alkohol verrieben, wobei der größere Teil in Lösung ging.

Der unlösliche Anteil (1,2 g) wurde auf Ton im Exsiccator getrocknet und analysiert.

I. 0,1438 g gaben 12,2 ccm N bei 18° und 759 mm.
II. 0,1088 g „ 9,1 ccm N „ 22° „ 754 mm.

Gefunden: N I. 9,95% II. 9,66%

Nach dem gefundenen Stickstoffgehalt liegt offenbar ein Gemisch von nicht angegriffenem Amidkaliumsalz (N 7,64%) und gebildetem Hydrazidkaliumsalz (N 14, 1% vor. Das Produkt begann auch, beim Schmelzpunkt des Hydrazidkaliumsalzes 87° (siehe unten) zu erweichen, schmolz aber erst vollständig bei 215°, dem Schmelzpunkt des Amidkaliumsalzes. 0,5 g des Gemisches wurden in 10 ccm Wasser gelöst, filtriert und die Lösung mit 6 Tropfen Benzaldehyd und mit 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der schwach gelb gefärbte Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und mit Äther angerieben. Dabei blieben 0,13 g einer farblosen Benzalverbindung vom Schmp. 162° zurück, die die später näher beschriebene Benzalisopropylmalonhydrazidsäure darstellte.

Die beim Verreiben des ursprünglichen Produktes mit absolutem Alkohol erhaltene Lösung wurde zur Trockne gebracht. Der Rückstand zeigte den Schmelzpunkt des Amidkaliumsalzes 215°, ohne vorher zu erweichen. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fielen weiße Kryställchen aus, die sich entsprechend als Isopropylmalonamidsäure vom Schmp. 158° erwiesen. Das saure Filtrat gab mit Benzaldehyd keine Benzalverbindung etwa gleichzeitig vorhandener Hydrazidsäure.

VI. Versuch. Zweitägige Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf isopropylmalonamidsaures Kalium ergab bei der Aufarbeitung keine bessere Ausbeute an Benzalverbindung der gesuchten Isopropylmalonhydrazidsäure. Dagegen zeigte die reichliche Bildung von Benzaldazin an, daß tiefergehende Zersetzung eingetreten war.

Isopropyl-malon-äthylestersaures Kalium, $(CH_3)_2CH.CH(CO.OC_2H_5).CO.OK$

29 g reinstes Kaliumhydroxyd ($^1/_2$ Mol = 27,75 g) werden mit 600 ccm absolutem Alkohol etwa 4 Stunden am Rückflußkühler bis zur Lösung gekocht, sodann heiß filtriert und nach

dem Erkalten 100 g Isopropylmalonester[1]) ($^1/_2$ Mol) hinzugefügt. Schon nach kurzer Zeit trübt sich die rotbraune Lösung unter Bildung eines farblosen, krystallinen Niederschlages von isopropylmalonsaurem Kalium, zu dessen vollkommener Abscheidung man das Reaktionsprodukt 12 Stunden lang sich selbst überläßt. Nach nochmaligem Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum beginnenden Sieden wird heiß von dem Dikaliumsalz (6 g vom Schmp. 190°) abfiltriert und der Alkohol abdestilliert. Das braune Öl erstarrt nach zweitägigem Stehen im Exsiccator zu einem Krystallbrei des Esterkaliumsalzes, aber erst nach mehreren Tagen erscheint die Masse vollkommen trocken. Sie wird hierauf mit Äther zu einem staubfeinen Pulver verrieben und dekantiert. Das Salz bildet ein krystallines, stark hygroskopisches Pulver vom Schmp. 92—93°. Es ist in absolutem Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich. Ausbeute: 70 g entsprechend 66,6% der Theorie.

0,4684 g gaben 0,1492 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_8H_{13}O_4K$ (212,24):	Gefunden:
K 18,43	18,02%

Isopropyl-malon-hydrazidsaures Kalium, $(CH_3)_2CH.CH(CO.NH.NH_2).CO.OK$

10 g Esterkaliumsalz werden mit 6 g Hydrazinhydrat in einem Schliffkolben am Rückflußkühler 6 Stunden lang bis zum gelinden Sieden erhitzt und die beim Erkalten erstarrte Lösung im Exsiccator unter öfterem Durchrühren möglichst von überschüssigem Hydrazin befreit. Nach etwa 2 Tagen wird das gebildete Hydrazidkaliumsalz mit absolutem Äther verrieben, abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 9,2 g.

0,2550 g gaben 0,0880 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_6H_{11}O_3N_2K$ (198,2):	Gefunden:
K 19,73	19,53%

Krystallines, stark hygroskopisches, farbloses Pulver vom Schmp. 87°. Im kalten absolutem Alkohol schwer, in Äther kaum löslich. Aus der wäßrigen Lösung fällt beim Ansäuern

[1]) Bezogen von C. A. F. Kahlbaum.

Isopropylmalonhydrazidsäure flockig aus, die auf anderem Wege bereits von E. Fischer und Brauns[1]) dargestellt wurde.

Benzal-isopropyl-malon-hydrazidsäure, $(CH_3)_2CH.CH(CO.NH.N:CH.C_6H_5)\ CO.OH$

Eine Lösung von 5 g isopropylmalonhydrazidsaurem Kalium in 25 ccm Wasser wird mit 2,7 g (1 Mol) Benzaldehyd versetzt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gut durchgeschüttelt. Das Kondensationsprodukt fällt als schwach gelber, flockiger Niederschlag aus. Das Filtrat wird noch mehrmals mit wenig Benzaldehyd geschüttelt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Zur Befreiung von geringen Mengen Benzaldazin wird das Rohprodukt (4,6 g) mit absolutem Äther ausgezogen und die nunmehr farblose Benzalverbindung (3,7 g) aus heißem 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose Nadeln vom Schmp. 162°, welche in Äther wenig löslich sind.

0,1587 g gaben 0,3652 g CO_2 und 0,0949 g H_2O.
0,1542 g „ 14,4 ccm N bei 11° und 755 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_3N$ (248,2):		Gefunden:
C	62,85	62,78%
H	6,53	6,69 „
N	11,28	11,20 „

Isopropyl-malon-azidsäure, $(CH_3)_2CH.CH(CO.N_3).CO.OH$

Auch diese Verbindung wurde bereits von E. Fischer und Brauns[2]) dargestellt.

10 g Isopropylmalonhydrazidkaliumsalz werden in 100 ccm Wasser gelöst, mit Eiswasser gekühlt und mit einer Lösung von 3,5 g Natriumnitrit (50 M.M.) in 25 ccm Wasser versetzt. Nach dem Überschichten mit 150 ccm Äther werden unter guter Eiskühlung 10 ccm 37 prozent. Salzsäure (100 M.M. HCl), verdünnt mit 25 ccm Wasser, tropfenweise zugegeben. Bei jedem Zusatz scheidet sich eine weiße, ölige Wolke aus, die beim Umschütteln vom Äther aufgenommen wird. Die Flüssigkeit wird nochmals mit 150 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ver-

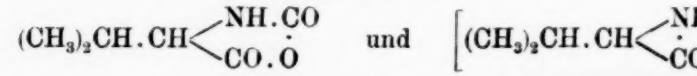
[1]) Ber. 47, 3184 (1914).
[2]) Ber. 47, 3185 (1914).

einigten Ätherauszüge werden mit wenig Eiswasser gewaschen, filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Abblasen des Äthers bleibt Isopropylmalonazidsäure als stechend riechendes, gelbliches Öl zurück. Dieses löst sich leicht in Alkohol; die Lösung entwickelt beim Kochen Stickstoff. Die kalte alkoholische Lösung scheidet mit Silbernitrat erst beim Erwärmen allmählich Silberazid ab.

Im ganzen wurden so etwa 120 g Hydrazidkaliumsalz in Portionen von je 10 oder 20 g auf Azidsäure verarbeitet.

Verkochen der Isopropylmalonazidsäure in indifferenten Lösungsmitteln

Bildung von α-Aminoisovaleriansäure-N-carbonsäureanhydrid und von Poly-α-aminoisovaleriansäure anhydrid,



I. Versuch. Die aus 10 g Hydrazidkaliumsalz frisch bereitete ätherische Azidsäurelösung wurde vom Natriumsulfat abfiltriert, auf dem Wasserbade im Verdrängungsapparat erhitzt und der übergehende Äther in einer durch Eis gekühlten Saugflasche aufgefangen. Die Stickstoffentwicklung beginnt erst, nachdem etwa drei Viertel des Äthers abdestilliert sind, und ist beendet, wenn der Äther fast vollständig vertrieben ist. Erhalten wurden 780 ccm N; berechnet 1200 ccm N. Der gefundene Stickstoff entspricht also einer Bildung von 65% Azidsäure. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende, gelbe, ölige Flüssigkeit wurde heiß in ein Schälchen gegossen, worauf sich beim Erkalten α-Aminoisovaleriansäure-N-carbonsäureanhydrid in feinen Nädelchen abschied. Diese werden mit Äther, in welchem sie wenig löslich sind, dekantiert, abfiltriert und der farblose Rückstand im Vakuumexsiccator getrocknet. Erhalten: 1,75 g.

Aus dem ätherischen Filtrat konnten noch geringe Mengen (0,5 g) des polymeren Valinanhydrids gewonnen werden.

α-Aminoisovaleriansäure-N-carbonsäureanhydrid beginnt im Schmelzröhrchen schon gegen 50° Kohlendioxyd zu entwickeln, ist bei 79° vollkommen flüssig und hinterläßt bei weiterem

Erhitzen unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung ein amorphes, weißes Pulver, das sich gegen 200° bräunt und erst über 300° schmilzt. Diese Substanz ist das polymere Valinanhydrid und ist identisch mit dem oben erwähnten aus dem ätherischen Filtrat erhaltenen Körper. In Äther ist das N-Carbonsäureanhydrid schwer, in Chloroform leicht löslich, in Essigester und Benzol löst es sich erst beim Erwärmen. Wasser und Alkohol nehmen die Substanz leicht auf, doch erleiden die Lösungen schon bei gelindem Erwärmen Zersetzung unter Abspaltung von Kohlendioxyd. Als Rückstand bleibt flockiges polymeres Valinanhydrid, das erst über 300° schmilzt. Die Analyse des α-Aminoisovaleriansäure-N-carbonsäureanhydrids lieferte folgende Zahlen:

0,1358 g gaben 0,2499 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.
2,325 mg gaben 0,197 ccm N bei 17,5° und 745,4 mm.

Berechnet für $C_6H_9O_3N$ (143,1):		Gefunden:
C	50,32	50,20%
H	6,36	6,51 „
N	9,78	9,77 „

Beim Übergießen des N-Carbonsäureanhydrids (1 Mol) mit Anilin ($1^1/_2$ Mol) schäumte die Masse unter Kohlendioxydentwicklung auf. Nach kurzem Digerieren auf dem Wasserbade wurde das entstandene Produkt mit Äther verrieben und abgesaugt. Das erhaltene farblose, amorphe Pulver vom Schmelzpunkt über 300° war polymeres Valinanhydrid.

II. Versuch. Eine aus 20 g Hydrazidkaliumsalz frisch dargestellte trockene ätherische Azidsäurelösung wurde auf dem Wasserbade so weit verkocht, daß das zurückbleibende Öl, nachdem es in eine Schale ausgegossen und in den Exsiccator gebracht worden war, nochmals heftig aufzuschäumen begann und nachhaltig Gas entwickelte. Dieses Gas enthielt Kohlendioxyd. Das Öl schied kein N-Carbonsäureanhydrid mehr aus, sondern erstarrte zu einer schaumigen, porösen, stechend riechenden Masse, die mit verdünnter Salzsäure digeriert wurde. Dabei fiel unter schwacher Kohlendioxydentwicklung ein voluminöser, flockiger Niederschlag von polymerem Valinanhydrid aus. Schmelzpunkt über 300°. Rohausbeute 4 g.

2,725 mg gaben 0,304 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für C_5H_9ON (99,1):		Gefunden:
N	14,12	13,02%

Polymeres α-Aminoisovaleriansäureanhydrid bildet ein farbloses, mikrokrystallines Pulver, das in Wasser, Äther, Alkohol und Essigester auch in der Hitze so gut wie unlöslich, in Benzol dagegen schon in der Kälte beträchtlich löslich ist. Beim Verdünnen einer Lösung in warmer konzentrierter Salzsäure mit Wasser fällt die Substanz in schönen Flocken unverändert wieder aus.

III. Versuch. Um eine zu weit gehende Zersetzung der Azidsäure bis zum polymeren Anhydrid zu vermeiden, wurden nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Äthers der ätherischen Azidsäurelösung 120 ccm Chloroform zugesetzt und weitergekocht. Durch die Erhöhung der Temperatur ging die Stickstoffentwicklung schneller vor sich. Beim Einengen der Lösung im Exsiccator zeigte sich keine Gasentwicklung mehr. Es schieden sich Krystalle von N-Carbonsäureanhydrid aus. Die daneben reichlich entstandene ölige Substanz gab mit Salzsäure Kohlendioxydentwicklung und wurde, wie bei Versuch II, auf polymeres Valinanhydrid (Schmelzpunkt über 300°) verarbeitet.

Darstellung von salzsaurer α-Aminoisovaleriansäure

I. Aus dem polymeren Valinanhydrid

1,6 g polymeres α-Aminoisovaleriansäureanhydrid wurden mit 16 ccm konzentrierter Salzsäure in der Bombe einen Tag lang auf 120° erhitzt. Beim Öffnen zeigte die Röhre keinen Druck. Die herausgegossene Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit etwas Tierkohle aufgekocht und das klare Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Erhalten wurden 2 g, fast die berechnete Menge, schön krystalliner salzsaurer α-Aminoisovaleriansäure. Das Rohprodukt wurde mit absolutem Äther verrieben, abgesaugt und im Kaliexsiccator getrocknet. Das Salz ist in Äther unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Es ist nicht hygroskopisch und krystallisiert aus heißem Wasser oder aus verdünnter Salzsäure beim Erkalten in schönen Blättchen vom Schmp. 189° unter Zersetzung, wie auch Slimmer[1]) fand.

---

[1]) Ber. 35, 401 (1902); vgl. auch Clark u. Fittig, Ann. Chem. 139, 200 (1866).

0,2091 g gaben 0,1960 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{12}O_2NCl$ (153,46):		Gefunden:
M	23,10	23,19%

II. Aus α-Aminoisovaleriansäure-N-carbonsäureanhydrid

0,6 g N-Carbonsäureanhydrid wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure übergossen. Sie lösten sich schon in der Kälte auf unter starker Kohlendioxydentwicklung. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade schied sich salzsaure α-Aminoisovaleriansäure in blättrigen Krystallen aus und wurde wie oben isoliert. Schmp. 189°. Ausbeute 0,55 g, nahezu quantitativ.

III. Aus N-Carbomethoxy-α-aminoisovaleriansäure, $(CH_3)_2CH.CH(NH.CO.OCH_3).CO.OH$

Von der ätherischen Azidsäurelösung aus 10 g isopropylmalonhydrazidsaurem Kalium wurde die Hauptmenge des Äthers abdestilliert, 100 ccm Methylalkohol zugegeben und die Flüssigkeit noch etwa 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das zurückbleibende braune Öl im Vakuumexsiccator völlig von Methylalkohol befreit. Das so erhaltene Methylurethan bildete ein in Wasser unlösliches, mit Alkohol oder Äther mischbares Öl, welches nicht unzersetzt destilliert werden konnte. Ausbeute 4 g. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

4 g des rohen Methylurethans wurden mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure in der Bombe 8 Stunden auf 120—130° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck (Kohlendioxyd). Der Inhalt der Bombe bestand aus zwei Schichten. Der obere ölige Teil wurde mit Äther aufgenommen. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ nach dem Verdunsten 1,5 g eines braun gefärbten, etwas baldrianartig riechenden Öles. Dieses schien kein unangegriffenes Urethan mehr zu sein, wurde aber nicht weiter untersucht. Die wäßrige Schicht wurde mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und zur Trockne verdampft. Ausbeute: 2 g salzsaure α-Aminoisovaleriansäure; sie war noch durch etwas Chlorammonium verunreinigt, welches beim Umkrystallisieren aus siedendem absolutem Alkohol zurückblieb.

Salzsaurer-α-Amino-isovaleriansäure-äthylester, $(CH_3)_2CH.CH(NH_2, HCl).CO.OC_2H_5$

1,5 g des aus der Urethanspaltung gewonnenen salzsauren Valins wurden in 50 ccm warmem absolutem Äthylalkohol gelöst und trockener Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Der ungelöste Salmiak wurde abfiltriert und das klare Filtrat im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht. Dabei hinterblieb der bisher unbekannte salzsaure Valinäthylester als farblose, krystalline Masse, die mit Äther gewaschen wurde. Fein krystallinisches, stark hygroskopisches Pulver vom Schmp. 76°. Ausbeute 1,1 g.

0,2368 g gaben 0,1913 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{16}O_2NCl$ (181,56):		Gefunden:
Cl	19,50	19,98%

α-Diazo-isovaleriansäure-äthylester, $(CH_3)_2CH.CHN_2.CO.OC_2H_5$

0,5 g salzsaurer Valinäthylester wurden in wenig Eiswasser gelöst, mit Äther überschichtet und mit 0,2 g Natriumnitrit unter guter Kühlung allmählich versetzt. Schon nach kurzer Zeit trübte sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung einer gelblichen Wolke, welche leicht vom Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser und etwas Soda gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb der bisher unbekannte α-Diazoisovaleriansäureäthylester als goldgelbes Öl zurück.

Beim Zutropfen von konzentrierter Salzsäure zu dem Diazoester entwich der Stickstoff mit explosionsartiger Heftigkeit; die Flüssigkeit erwärmte sich stark unter Bildung des öligen Monochlorisovaleriansäureesters.

Ein Stückchen Jod löste sich in dem Diazoester unter heftiger Stickstoffentwicklung auf. Der entstandene Dijodisovaleriansäureester gab, mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak überschichtet, kein krystallisiertes Dijodisovaleriansäureamid.

V. Synthese der α-Aminoisobutylessigsäure (Leucin) aus Isobutylmalonazidsäure

(Bearbeitet von **Martin Schenck** [1])

Isobutyl-malon-äthylestersaures Kalium, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO.OC_2H_5).CO.OK$

Der erforderliche Isobutylmalonsäurediäthylester wurde nach der Vorschrift von E. Fischer und Schmitz[2]) dargestellt. Sdp. 107—110° bei 11 mm.

13,5 g reines Kaliumhydroxyd (berechnet 12,97 g) werden in 175 ccm absolutem Alkohol unter fünfstündigem Sieden auf dem Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten wird von wenig ungelöster Pottasche abfiltriert, das Filtrat mit einer Lösung von 50 g Isobutylmalonester in 50 ccm absolutem Alkohol vermischt und bis zum anderen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wird die Hauptmenge des Alkohols abgedampft und die zurückbleibende klare Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure weiter eingeengt. Hier wird sie bald teigig, und bei öfterem Umrühren kann sie nach 2 bis 5 Tagen mit absolutem Äther verrieben und ausgezogen werden. Diese Operation wird, um unveränderten Ester zu entfernen, nochmals wiederholt. Das so erhaltene Esterkaliumsalz bildet ein hygroskopisches Pulver, das in absolutem Alkohol besonders in der Wärme löslich, in Äther dagegen unlöslich ist. Die wäßrige Lösung zeigt gegen Lackmus schwach alkalische Reaktion. Ausbeute: 49,3 g.

I. 0,0961 g gaben 0,0293 g K_2CO_3.
II. 0,1097 g „ 0,0337 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_9H_{15}O_4K$ (226,2)	Gefunden:	
	I.	II
K 17,31	17,26	17,39%

Isobutyl-malon-hydrazidsaures Kalium, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO.NH.NH_2).CO.OK$

15 g Esterkaliumsalz werden im Schliffkölbchen mit 7,5 g Hydrazinhydrat über freier Flamme zum gelinden Sieden er-

---

[1]) Vgl. Martin Schenck, „Über Isobutylmalonazidsäure. Synthese der α-Aminoisobutylessigsäure (Leucin)". Inaug.-Diss. Heidelberg 1923. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Ber. 39, 351 (1906).

hitzt. Es tritt alsbald Lösung ein. Zur völligen Umsetzung wird noch eine halbe Stunde gekocht. Das ölige Produkt wird mit wenig absolutem Alkohol aus dem Kolben herausgewaschen und erstarrt im Vakuum über Schwefelsäure nach mehrmaligem Umrühren im Laufe von 2 Tagen zu einer spröden, weißen Masse, die nach dem Pulverisieren noch einen Tag im Exsiccator stehen bleibt und nun hydrazinfrei geworden ist. Das Hydrazidkaliumsalz ist stark hygroskopisch und färbt Lackmus blau. Es ist in absolutem Alkohol und Äther unlöslich. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung sofort schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung aber erst in der Wärme. Das Salz enthielt stets zu wenig Kalium. Auf diesem Wege wurden ungefähr 500 g Hydrazidkaliumsalz dargestellt und weiter verarbeitet. Das gleiche Salz entsteht aus dem Esterkaliumsalz auch mit wasserfreiem Hydrazin. Zu Analyse I. diente ein mit Hydrazinhydrat, zu II. und III. ein mit wasserfreiem Hydrazin dargestelltes Salz.

I. 0,1077 g gaben 0,0329 g K_2CO_3.
II. 0,0776 g „ 0,0233 g K_2CO_3.
III. 0,1505 g „ 0,0459 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_7H_{13}O_3N_2K$ (212,2):		Gefunden: I.	II.	III.
K	18,45	17,29	17,00	17,27 %

Isobutyl-malon-hydrazidsäure,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO.NH.NH_2).CO.OH$

10 g Hydrazidkaliumsalz werden in der 4—5fachen Menge mit Äther gesättigten Wassers gelöst und unter Eiskühlung nach und nach mit der berechneten Menge kalter verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wird die pulvrig abgeschiedene Hydrazidsäure abfiltriert und aus heißem verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen fallen dünne, rhomboedrische Täfelchen aus, die bei 154—155° unter Zersetzung schmelzen. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Ausbeute wechselnd: 7,5 bis 10,5 g, entsprechend 60,9—85,2 % der Theorie.

0,1657 g gaben 0,2909 g CO_2 und 0,1196 g H_2O.
0,1681 g „ 23,5 ccm N bei 13,7° und 748,2 mm.

Berechnet für $C_7H_{14}O_3N_2$ (174,16):		Gefunden:
C	48,25	47,89 %
H	8,10	8,08 „
N	16,09	16,12 „

Hydrochlorid. 98,5 mg reinste Hydrazidsäure wurden im Wägegläschen in 85 mg 25prozent. Salzsäure (ber. 82,6 mg) gelöst und die Lösung im Exsiccator über Kali völlig eingedunstet. Der trockene Rückstand zeigte eine Gewichtszunahme von 19,5 mg; berechnet für 1 Mol Salzsäure 20,6 mg. Das Salz ist in Wasser spielend löslich.

Benzalverbindung. Das aus 5 g Esterkaliumsalz erhaltene Hydrazidkaliumsalz wird in 50 ccm Wasser gelöst, die filtrierte Lösung unter Eiskühlung mit 0,7 ccm konz. Schwefelsäure in 20 ccm Wasser angesäuert, mit 2,1 g Benzaldehyd (ber. 2,34 g) versetzt und durchgeschüttelt. Das zunächst klebrig abgeschiedene gelbliche Produkt erstarrt beim Stehen und wird nach dem Absaugen zur Entfernung von etwas Benzaldazin mit wenig absolutem Äther gewaschen. Erhalten: 3,5 g, entsprechend 60,4 % der Theorie. Das Rohprodukt wird aus 50prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne Blättchen vom Schp. 138°. Unlöslich in Wasser und Benzol, etwas löslich in Äther, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entweicht Benzaldehyd.

0,1200 g gaben 10,9 ccm N bei 15° und 748,5 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3N_2$ (263,23):		Gefunden:
N	10,68	10,42 %

Aus der freien Hyrazidsäure erhält man dieselbe Benzalverbindung in nahezu quantitativer Ausbeute. Schmp. 139 bis 140°.

Isobutyl-malon-azidsäure,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO.N_3).CO.OH$

2 g Hydrazidsäure werden in 0,46 g reinem Natriumhydroxyd und 40 ccm Wasser gelöst, mit 0,82 g Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt, mit alkoholfreiem Äther überschichtet und unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 2,4 ccm 37prozent. Salzsäure in Wasser hinzugefügt. Deutlicher Geruch nach Stickstoffwasserstoff tritt nicht auf. Die Azidsäure fällt als weiße Wolke aus und wird beim Um-

schwenken vom Äther aufgenommen. Man schüttelt noch zweimal mit Äther aus und wäscht die vereinigten ätherischen Auszüge mit ganz wenig Eiswasser durch. Nach dem Abblasen des Äthers hinterbleibt Isobutylmalonazidsäure als gelbes Öl von schwach stechendem Geruch. Sie verpufft auf dem Spatel unter Feuererscheinung, ist schwerer als Wasser und löst sich in diesem etwas; die Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Mit Silbernitrat entsteht zunächst weder in der Kälte, noch bei schwachem Erwärmen Silberazid. Nach Erwärmen mit verdünntem Alkali und nachherigem Ansäuern gehen in das Destillat reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff über.

Beim Stehen der Isobutylmalonazidsäure unter Wasser tritt langsame Gasentwicklung ein; auch Abspaltung von Stickstoffwasserstoff ist nachzuweisen. Hierbei wandelt sich das Öl in eine mehr oder weniger klebrige Masse um. Diese entsteht auch beim Eindunsten der ätherischen Lösung der Azidsäure im Vakuum unter Gasentwicklung. Hierbei wird das in Äther ursprünglich völlig lösliche Produkt allmählich unlöslich und gibt dann beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr Leucinhydrochlorid. Nicht mehr klebriges, sondern fast reines, gelblich weißes polymeres Leucinanhydrid (aus 5 g Hydrazidsäure 2,5 g Anhydrid oder 77% Ausbeute) erhält man, wenn die durch einen trockenen Luftstrom vom Äther befreite Azidsäure 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen bleibt. In diesem Falle war nur geringe Bildung von Stickstoffwasserstoff festzustellen.

Isobutylmalonazidsäure gibt bei vorsichtigem Erwärmen — sonst geht der Vorgang leicht explosionsartig vor sich — mit konz. Salzsäure unter Gasentwicklung Leucinhydrochlorid in guter Ausbeute (aus 2 g Hydrazidsäure 1,3 g Hydrochlorid entsprechend 68% der Theorie) neben wenig Isobutylmalonsäure, die durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther ausgezogen wird. Nach dem Umkrystallisieren des Rückstandes der ätherischen Lösung aus wenig Benzol zeigten die erhaltenen Täfelchen den Schmp. 106° (unkorr.) der Isobutylmalonsäure.[8]) Läßt man die Reaktion unter dauerndem Durchleiten von Chlorwasserstoffgas vor sich gehen und erwärmt nur

[1]) E. Fischer u. Schmitz, Ber. 39, 352 (1906).

ganz allmählich, bis die ölige Azidsäure verschwunden ist, so erhält man weniger salzsaures Leucin und dafür mehr Isobutylmalonsäure.

Verkochung der Isobutylmalonazidsäure mit Äther

Die frische ätherische Lösung der Azidsäure aus 10 g Hydrazidkaliumsalz wird über Natriumsulfat getrocknet. Dies gelingt im Winter gut, im Sommer dagegen beginnt nach 1 bis 2 Stunden langsame Gasentwicklung. Es fallen allmählich weiße Flocken aus (1,2 g), die in Eisessig löslich, in Alkohol nur wenig löslich sind, und die bei der Hydrolyse mit Salzsäure in der Bombe Leucinhydrochlorid lieferten. Die ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat 5 Stunden gekocht. Erhalten 790 ccm Stickstoff; berechnet 1053 ccm. Das Gas entwickelte sich hauptsächlich in den ersten 2 Stunden. In der fünften Stunde wurde der größte Teil des Äthers übergetrieben. Es hinterblieb eine goldgelbe Flüssigkeit, die auch auf Eis nicht erstarrte und im Exsiccator beim Evakuieren sich unter Gasentwicklung aufblähte.

Bei einem Versuche dagegen, bei dem von 7 g reiner Hydrazidsäure ausgegangen war und in absolutem Äther erhitzt wurde, begann nach dreistündiger Verkochung festes polymeres Leucinanhydrid auszufallen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit 96prozent. Alkohol 2 Stunden aufgekocht. Während des Kochens schieden sich 3,4 g polymeres Anhydrid aus entsprechend 76% der Theorie.

Verkochung der Isobutylmalonazidsäure mit Chloroform

Die aus 10 g Hydrazidkaliumsalz erhaltene absolut ätherische Azidsäurelösung wurde auf ein Drittel eingedampft, 80 ccm alkoholfreies trockenes Chloroform zugesetzt und einige Stunden zum Sieden erhitzt. Hierbei schied sich wenig gelbgefärbtes Anhydrid an der Wand des Kolbens ab. Erhalten 950 ccm Stickstoff; berechnet 1053 ccm. Nachdem der größte Teil des Chloroforms abgedampft war, hinterblieb eine

zähe, honigähnliche Masse, die sich im Exsiccator aufblähte, ohne jedoch ganz fest zu werden. Durch Verreiben mit Äther und Waschen mit Essigester konnten daraus 1,8 g gelbgefärbtes polymeres Leucinanhydrid abgeschieden werden, während der Ätherauszug, im Vakuum eingedampft, wiederum einen tiefgelben Sirup lieferte.

Verkochung der Isobutylmalonazidsäure mit Methylalkohol

Die aus 10 g Hydrazidkaliumsalz erhaltene Azidsäure wurde in absolut ätherischer Lösung mit 100 ccm trockenem Methylalkohol versetzt, der Äther abgedampft und die methylalkoholische Lösung am Rückflußkühler 5 Stunden lang gekocht. Die entbundene Gasmenge betrug 900 ccm. Beim Eindampfen hinterblieb das Urethan als eine salbenähnliche Masse, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sie wurde mit konz. Salzsäure in der Bombe 5 Stunden auf 90° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war starker Druck vorhanden. Die salzsaure Lösung hinterließ beim Eindampfen Leucinhydrochlorid. Die Hydrolyse gelingt zum Teil auch schon bei mehrmaligem Eindampfen des Urethans mit konz. Salzsäure.

Polymeres Isobutyl-α-aminoessigsäure-anhydrid (Leucinanhydrid),

$$\left[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH\langle \begin{matrix} NH \\ \cdot \\ CO \end{matrix}\right]_x$$

Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung der Azidsäure aus 15 g Hydrazidsäure wurde 7 Stunden lang verkocht. Dann wurde der Äther zum größten Teil abdestilliert, 100 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt und erneut erhitzt. Nach etwa 15 Minuten begann sich langsam flockiges Leucinanhydrid abzuscheiden. Nach weiterem fünfstündigem Kochen vermehrte sich die Ausscheidung nicht mehr. Sie wurde abfiltriert und mit Alkohol und Wasser gewaschen. Erhalten: 0,9 g. Aus dem Filtrat fielen auf Zusatz von Wasser weitere 4,5 g flockiges Anhydrid aus. Im ganzen wurden erhalten 5,4 g oder 56 % der Theorie.

Aus dem verdünnten wäßrigen Filtrat wurde beim Eindampfen eine klebrige Schmiere erhalten. 1 g davon gab, mit Natronlauge gekocht, Ammoniak, das als Salmiak (17 mg) gewogen wurde. Aus der alkoholischen Lösung der Schmiere fielen beim Ansäuern gelbe Flocken aus. Mit Äther konnte der sauren Lösung ein gelbes Öl entzogen werden, das jedoch nicht erstarrte. Es ergibt sich hieraus, daß in der klebrigen Schmiere ein Gemenge von mehreren Körpern vorliegt. Der Rest der erhaltenen Substanz gab, mit konz. Salzsäure in der Bombe 6 Stunden auf 105° erhitzt, 40 ccm Gas, das sich als Kohlendioxyd erwies. Der Inhalt der Bombe lieferte nach dem Aufkochen mit Tierkohle und Eindampfen 3,6 g gelbgefärbtes Leucinhydrochlorid.

Das so aus der Azidsäure erhaltene Polyanhydrid ist ein leicht hellgelb gefärbtes Pulver, das in fast allen Mitteln unlöslich ist. Nur in Benzol und warmem Eisessig löst es sich und scheidet sich hieraus wieder in Flocken aus. Es beginnt bei 290° unter Verfärbung zu sintern und ist bei 305° noch nicht geschmolzen. Die Analysenwerte stimmten nicht genau auf obige Formel, so wurde besonders trotz Mischen mit Kupferoxyd und starkem Erhitzen im Sauerstoffstrom zu wenig Kohlenstoff gefunden. Die gleiche Beobachtung machten auch Leuchs und Geiger[1]), die das Anhydrid auf anderem Wege zuerst dargestelit haben.

0,1365 g gaben 0,3053 g CO_2 und 0,1235 g H_2O.
0,1130 g „ 11,8 ccm N bei 19,5° und 754 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}ON$ (113,13):		Gefunden:
C	63,67	61,02%
H	9,80	10,12 „
N	12,38	11,84 „

Das polymere Leucinanhydrid kann auch, wie schon früher beschrieben, direkt aus der Azidsäure durch freiwillige Zersetzung bei Zimmertemperatur erhalten werden.

α-Amino-isobutyl-essigsäure (Leucin), $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$

(Aus dem polymeren Anhydrid)

Bei mehrmaligem Eindampfen oder Kochen des Leucinanhydrids mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler wird die

[1]) Ber. 41, 1721, 1726 (1908).

Substanz kaum angegriffen, sondern bleibt zum größten Teil ungelöst. Aufspaltung tritt erst beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck ein.

1 g Leucinanhydrid wurde mit 4 ccm konz. Salzsäure in der Bombe 7 Stunden lang auf 110° erhitzt. Der Röhreninhalt war nach dem Abkühlen zu einer festen, krystallinen Masse von fast reinem Leucinhydrochlorid erstarrt. Beim Öffnen der Bombe ist, falls reines Anhydrid zur Verwendung kam, kein Druck vorhanden. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden 1,3 g reines Hydrochlorid oder 88 % der Theorie gewonnen. Aus heißer konz. Salzsäure erhält man glänzende, nicht hygroskopische Blättchen, die im geschlossenen Röhrchen bei 220°, im offenen bei 230° nach vorhergehendem Erweichen unter Gasentwicklung schmelzen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung in 20prozent. Salzsäure, die im Kubikzentimeter etwa 0,25 g enthielt, wurde bei 10 cm Schichtdicke im Halbschattenpolarisationsapparat auf optische Aktivität untersucht. Es konnte keine Drehung der Ebene des polarisierten Lichtes beobachtet werden.

I. 0,1247 g gaben 0,1066 g AgCl.
II. 0,1324 g „ 0,1135 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{14}O_2NCl$ (167,61):	Gefunden: I.	II.
Cl	21,15	21,14	21,20 %

Leucinnitrat. In dem bei obigen Chlorbestimmungen des salzsauren Leucins erhaltenen Filtrat vom Chlorsilber wurde das überschüssige Silber heiß mit Schwefelwasserstoff gefällt, das ausgeschiedene Schwefelsilber abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Beim Erkalten krystallisierte Leucinnitrat aus in langen, prismatischen, anisotropen, undeutlich ausgebildeten, flachen Nadeln, die, rasch erhitzt, unter Zersetzung bei 179—180° schmolzen. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Auf dem Spatel erhitzt, schmilzt es ruhig ohne Verpuffung. Doch muß man zur Analyse die Substanz mit viel Kupferoxyd mischen, um Verpuffung zu vermeiden.

0,1142 g gaben 14,5 ccm N bei 14° und 746,5 mm.

	Berechnet für $C_6H_{14}O_5N_2$ (194,16):	Gefunden:
N	14,44	14,60 %

Herr Geheimrat Wülfing hat freundlicherweise dieses Leucinnitrat und solches, das aus synthetischem Leucin von Kahlbaum zum Vergleiche dargestellt worden war, im hiesigen mineralogischen Institut optisch untersucht und gefunden, daß beide Körper krystallographisch identisch sind.

Leucin. 3 g reines Leucinhydrochlorid wurden in 200 ccm reinem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge frisch bereitetem Silberoxyd versetzt. Nach längerem Stehen unter öfterem Umschütteln wurde das gebildete Chlorsilber heiß abfiltriert und die Lösung eingeengt. Hierbei fiel das freie Leucin in glänzenden Schüppchen aus. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem verdünnten Alkohol wurden unregelmäßig ausgebildete, dünne, sechsseitige Blättchen erhalten, die zuweilen unter sich büschelartig verwachsen waren. Sie schmolzen, im geschlossenen Röhrchen rasch erhitzt, bei 282° (unkorr.). Synthetisches Leucin von Kahlbaum zeigte denselben Schmelzpunkt.

I. 0,1742 g gaben 0,3502 g CO_2 und 0,1521 g H_2O.
0,1690 g „ 15,8 ccm N bei 12° und 747,5 mm.
II. 0,1745 g „ 16,8 ccm N „ 18° „ 751 mm.

	Berechnet für $C_6H_{13}O_2N$ (131,14):	Gefunden: I.	II.
C	54,92	54,86	— %
H	9,99	9,77	— „
N	10,68	10,89	10,97 „

Salzsaurer Leucinäthylester. 3 g Leucinhydrochlorid werden mit wenig absolutem Alkohol übergossen, trockenes Salzsäuregas eingeleitet und 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Im Kaliexsiccator beginnen sich bald anisotrope Täfelchen von salzsaurem Leucinester auszuscheiden. Sie schmelzen nach vorherigem Erweichen bei 108°. Röhmann[1]) fand als Schmp. 112°.

Weniger rein erhält man das Esterhydrochlorid auf folgende Weise: 5 g Hydrazidsäure werden, wie früher beschrieben, aber ohne Zusatz von Äther mit Salzsäure und Natriumnitrit behandelt und die gesamte wäßrige Lösung mit dem ausgeschiedenen Öl auf dem Wasserbad eingedampft. Die ölige

[1]) Ber. 30, 1981 (1897).

Azidsäure wird dabei unter Gasentwicklung bald fest. Eine Explosion, die sonst häufig beim Erhitzen von öligen Aziden unter Wasser eintritt, wurde hier nicht beobachtet. Der fein pulverisierte, trockene, krystalline Rückstand wurde mit absolut alkoholischer Salzsäure 1 Stunde lang gekocht und noch mehrmals damit ausgezogen. Die alkoholischen Auszüge hinterließen beim Verdunsten im Kaliexsiccator 3,8 g (berechnet 5,6 g; Ausbeute also 68,4 %) durch etwas Isobutylmalonester verunreinigten salzsauren Leucinäthylester, der durch Waschen mit Äther von ersterem befreit wurde.

0,1245 g gaben 0,0924 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{18}O_2NCl$ (195,65):		Gefunden:
Cl	18,12	18,35 %

Zur weiteren Charakterisierung wurde der salzsaure Leucinäthylester mit Natriumnitrit nach den Angaben von Curtius und Müller[1]) endlich noch in α-Diazocapronsäureäthylester übergeführt. Der so erhaltene rohe Diazoester bildete ein gelbes, angenehm riechendes Öl, das mit Jod und ebenso auch mit konz. Salzsäure kräftige Stickstoffentwicklung gab.

Isobutyl-malonsäure-amid-azid,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO.NH_2).CO.N_3$

5 g Hydrazidsäure wurden wie gewöhnlich in wäßriger Lösung, aber ohne mit Äther zu überschichten, mit salpetriger Säure behandelt und die eisgekühlte Flüssigkeit 1—2 Stunden ruhig stehengelassen. Dabei schieden sich prächtige, seidenweiche, dünne Nadeln von Isobutylmalonamidazid aus. Erhalten wurden 1,07 g entsprechend 20,4 %, unter der Annahme, daß aus einem Mol Hydrazidsäure 1 Mol Amidazid entstehen kann. Der Körper löst sich spielend in Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und fällt beim Verdunsten des Lösungsmittels in Nadeln wieder aus. In Alkohol und Benzol ist er leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen fast unlöslich. Gegen Lackmus zeigt er schwach saure Reaktion. Die Nadeln sind an der Luft nicht merklich flüchtig und schmelzen unter Zersetzung bei 87°. Unter dem Mikro-

[1]) Ber. 37, 1275 (1904).

skop sieht man kleine Stäbchen mit undeutlichen Endflächen, die im polarisierten Licht sich als stark anisotrop erweisen. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Substanz lebhaft. Wegen Explosionsgefahr wurden nur Stickstoffbestimmungen nach Dumas ausgeführt; dies gelingt beim Mischen mit viel Kupferoxyd.

I. 0,1252 g gaben 32,4 ccm N bei 13° und 757,7 mm.
II. 0,1271 g „ 35,0 ccm N „ 21,5 „ 745,9 mm.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_4$ (184,17):	Gefunden: I.	II.
N	30,43	30,34	30,63%

Durch starke Salzsäure in der Kälte wird Isobutylmalonamidazid auch bei längerer Einwirkung nicht verändert. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sind im Destillat kaum nachweisbare Spuren von Stickstoffwasserstoff zu finden. In verdünnter Natronlauge löst sich das Amidazid. Die Lösung ist zunächst leicht braungelb gefärbt, wird aber rasch farblos und gibt nun beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure reichlich Stickstoffwasserstoff, der überdestilliert und im Destillat mit n/10-Kalilauge titriert wurde.

I. Das Destillat von 0,4456 g angewandter Substanz verbrauchte 18,3 ccm n/10-Kalilauge.
II. Das Destillat von 0,3662 g angewandter Substanz verbrauchte 14,6 ccm n/10-Kalilauge.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_2N_4$ (184,17):	Gefunden: I.	II.
N_3H	23,36	17,7	17,2%

Es waren somit rund 75% der Theorie an Stickstoffwasserstoffsäure entstanden. Diese wurde noch weiter durch das explosive Silbersalz charakterisiert.

Beim langsamen Erhitzen mit konz. Salzsäure geht der Körper unter Gasentwicklung allmählich in Lösung. Das entstandene Gas enthält neben Stickstoff auch Kohlendioxyd.

0,4 g Amidazid lieferten so, im Kohlendioxydstrom über Kalilauge aufgefangen, 35,2 ccm N bei 15° und 735 mm; berechnet für 1 Mol Stickstoff: 48,65 ccm. Also sind 72,4% der Theorie an Stickstoff entstanden.

0,25 g Amidazid lieferten, im Wasserstoffstrom in Barytlauge eingeleitet, Bariumcarbonat, welches als Bariumsulfat zur Wägung kam. Erhalten 0,1474 g Bariumsulfat; berechnet für 1 Mol Kohlendioxyd: 0,3168 g. Es sind somit 46,5% der Theorie an Kohlendioxyd entstanden.

Beim Eindunsten der Lösung des Amidazids in konz. Salzsäure im Exsiccator über Kali hinterbleibt ein krystalliner Rückstand. Mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen, bleiben Salmiakkryställchen ungelöst. Das alkoholische Filtrat gibt beim Eindampfen wieder einen krystallinen Rückstand, aus dem sich mit Äther Isobutylmalonsäure bzw. deren Ester ausziehen läßt. Der jetzt zurückbleibende Körper gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber und erwies sich als Leucinhydrochlorid, das endlich noch in den salzsauren Äthylester und weiter in α-Diazocapronsäureester übergeführt wurde.

Verkochung mit Äther. Nach mehrstündigem Verkochen von Isobutylmalonamidazid in absolutem Äther wurde nach dem Abdampfen die Substanz unverändert wiedergewonnen.

Verkochung mit Methylalkohol. 0,82 g Isobutylmalonamidazid wurden mit 25 ccm absolutem Methylalkohol 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Abdampfen des Alkohols blieb ein goldgelbes, dickflüssiges Öl zurück, das beim Stehen in Eis zu strahlenförmigen, wachsweichen Rosetten erstarrte. Mit wenig Tierkohle und absolutem Äther verrieben, hinterblieb beim freiwilligen Eindunsten wiederum eine wachsartige Masse. Sie schmolz bei etwa 60° und stellte vermutlich das entsprechende Methylurethan, N-Carbomethoxyleucinamid, dar, denn sie gab mit konz. Salzsäure in der Bombe (6 Stunden bei 90°) neben Leucinhydrochlorid auch Salmiak.

Das erhaltene Leucinhydrochlorid wurde in absolutem Alkohol gelöst und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas verestert. Der so gewonnene salzsaure Äthylester zeigte unter dem Mikroskop im polarisierten Licht prächtige, farbige, anisotrope Täfelchen, die von denen eines Vergleichspräparats aus synthetischem Leucin (Kahlbaum) nicht zu unterscheiden waren. Die wäßrige Lösung wurde durch Schütteln mit Äther von einer beigemengten öligen Substanz (Isobutylmalonester) befreit und gab dann bei der Diazotierung α-Diazocapronsäureester, der mit Jod lebhaft Stickstoff entwickelte.

VI. Synthese der α-Aminoisoamylessigsäure aus Isoamylmalonazidsäure

(Bearbeitet von **Wilhelm Wirbatz**[1])

Isoamyl-cyan-essigsäure-äthylester, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CN).CO.OC_2H_5$

Dieser bisher noch nicht beschriebene Alkylcyanessigester wurde im wesentlichen analog dem Isopropylcyanessigester nach der Vorschrift von E. Fischer und Flatau[2]) folgendermaßen dargestellt:

Zu einer Lösung von 18,8 g Natrium (1,05 Mol) in 225 ccm absol. Alkohol gibt man 88 g Cyanessigsäureäthylester (1 Mol), wobei sich Natriumcyanessigester abscheidet. Hierauf werden 123 g Isoamylbromid (1,05 Mol) zugefügt und 15 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, bis das Bromid verschwunden ist. Nach dem Erkalten filtriert man die rotgefärbte Lösung vom Bromnatrium ab und verjagt den Alkohol schließlich unter vermindertem Druck. Den Rückstand verdünnt man mit der fünffachen Menge Wasser, salzt zur besseren Abscheidung des Esters aus und nimmt das ausgefallene Öl mit Äther auf. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird im Vakuum fraktioniert. Isoamylcyanessigsäureäthylester geht ohne konstanten Siedepunkt zwischen 120 und 140° bei 11 mm über und bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem, esterartigem Geruch. Erhalten: 82 g entsprechend 57 % der Theorie.

I. 0,1173 g (Sdp. 134° bei 11 mm) gaben 7,3 ccm N bei 14° und 748 mm.

II. 0,1593 g (Sdp. 122° bei 11 mm) gaben 10,2 ccm N bei 15° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}O_2N$ (183,20):	Gefunden: I.	II.
N	7,64	7,34	7,49 %

[1]) Vgl. Wilhelm Wirbatz, „Über Isoamylmalonazidsäure. Synthese der α-Aminoisoamylessigsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1923. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Ber. **42**, 2983 (1909).

Isoamyl-malon-amidsäure,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO.NH_2).CO.OH$

83 g Isoamylcyanessigsäureäthylester werden mit 350 ccm konz. Schwefelsäure 20 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei tritt stets schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd auf. Die gelblich gefärbte Lösung wird allmählich auf Eis gegossen, worauf sich nach kurzer Zeit die Amidsäure krystallinisch abscheidet. Nach dem Absaugen und Trocknen über Schwefelsäure betrug die Ausbeute 75 g. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Kaliumbicarbonatlösung aufgenommen, der ungelöste Rückstand von Isoamylmalonamidäthylester abfiltriert, die Bicarbonatlösung mit Äther zweimal durchgeschüttelt, um Spuren gelösten Amidesters zu entfernen, und dann die Amidsäure mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser enthält man die reine Säure in prachtvollen, rhombischen Schüppchen. Schmp. 136° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und heißem Essigester, schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin.

Nach diesem Verfahren, das sich in der Hauptsache an die von E. Fischer und Brauns[1]) für die Darstellung der Isopropylmalonamidsäure gegebene Vorschrift anlehnt, wurden im Verlaufe der Arbeit große Mengen von Isoamylmalonamidsäure dargestellt. Die Ausbeuten an der aus Bicarbonatlösung umgefällten Säure schwankten zwischen 55 und 65% der Theorie.

I. 0,1342 g gaben 0,2720 g CO_2 und 0,1032 g H_2O.
0,1427 g „ 10,2 ccm N bei 21° und 751 mm.
II. 0,1340 g „ 9,5 ccm N „ 19° „ 748 mm.

	Berechnet für $C_8H_{15}O_3N$ (173,17):	Gefunden: I.	II.
C	55,46	55,30	— %
H	8,73	8,66	— „
N	8,09	8,20	8,16 „

Verseifung. 2 g Isoamylmalonamidsäure wurden mit überschüssiger Kalilauge (1 : 1) 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel

[1]) Ber. 47, 3182 (1914).

Isoamylmalonsäure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol und Ligroin den von Paal und Hoffmann[1]) angegebenen Schmp. 93° zeigte.

Isoamyl-malon-amidsäure-äthylester,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO.NH_2).CO.OC_2H_5$

Entsteht, wie schon oben erwähnt, bei der Verseifung des Isoamylcyanessigesters mit konz. Schwefelsäure als Nebenprodukt. Er läßt sich aus der Lösung der rohen Amidsäure in Kaliumbicarbonat durch Äther ausziehen und scheidet sich beim Verdunsten des Äthers in weißen, glänzenden Blättchen ab. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt der Amidester bei 97°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigester und heißem Benzol, ziemlich schwer löslich in Ligroin.

0,1521 g gaben 8,8 ccm N bei 12° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{19}O_3N$ (201,21):		Gefunden:
N	6,96	6,88%

Durch dreistündiges Kochen mit Kalilauge (1 : 1) wird der Amidester zu Isoamylmalonsäure (Schmp. 93°) verseift. Bei zweistündigem Erhitzen des Amidesters mit wasserfreiem Hydrazin wird sowohl die Amid- als auch die Oxyäthylgruppe durch einen Hydrazinrest ersetzt. Das so entstehende Isoamylmalonsäuredihydrazid, das schon früher von Curtius und Cäsar[2]) aus Isoamylmalonester dargestellt wurde, wurde in die Dibenzalverbindung übergeführt, die den angegebenen Schmp. 240° zeigte.

Isoamyl-malon-amidsaures Kalium,
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO.NH_2).CO.OK$

Die aus der Lösung in Kaliumbicarbonat umgefällte Amidsäure wird mit der berechneten Menge zweifach normaler Kalilauge neutralisiert und die Lösung im Exsiccator völlig eingedunstet. Das Amidkaliumsalz hinterbleibt als weißer Krystallbrei, der ohne weiteres zur Verarbeitung auf Hydrazid-

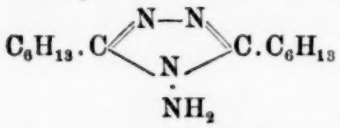
[1]) Ber. **23**, 1496 (1890).
[2]) Dies. Journ. (2) **94**, 304 (1916).

kaliumsalz brauchbar ist. Zur vollständigen Reinigung wird das Salz mit wenig absolutem Alkohol im Mörser verrieben und abgesaugt. Schmp. 207° unter Zersetzung.

I. 0,3631 g gaben 0,1172 g K_2CO_3.
II. 0,3871 g „ 0,1297 g K_2CO_3.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_3NK$ (211,26):	Gefunden: I.	II.
K	18,53	18,27	18,97%

Diisohexyl-N-amino-triazol,



5 g isoamylmalonamidsaures Kalium werden mit 2 g (berechnet 0,8) wasserfreiem Hydrazin 6 Stunden im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt, der größtenteils zu einem Krystallbrei von Diisohexylaminotriazol erstarrt ist, wird mit Eiswasser herausgespült, abgesaugt und im Exsiccator getrocknet. Das Filtrat, das noch große Mengen Aminotriazol enthält, wird im Exsiccator völlig eingedampft und noch mehrere Tage unter gutem Vakuum stehen gelassen, um die letzten Spuren von Hydrazin zu entfernen. Die erstarrte Masse wird dann mit Wasser aufgenommen und das zurückbleibende Aminotriazol abgesaugt. Das wäßrige Filtrat braust beim Ansäuern stark auf und gibt mit Benzaldehyd keine Fällung einer Benzalverbindung. Gesamtausbeute: 2 g oder 69% der Theorie. Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schönen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 135°.

0,1196 g gaben 23,6 ccm N bei 24° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{28}N_4$ (252,33):	Gefunden:
N	22,21	22,44%

Isoamyl-malon-äthylestersaures Kalium,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO.OC_2H_5).CO.OK$

Der erforderliche Isoamylmalonsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Paal und Hoffmann[1]) dargestellt. Der reine Ester geht unter 12 mm Druck bei 118

[1]) Ber. 23, 1496 (1890).

bis 130° über. Erhalten aus 160 g Malonester 172 g entsprechend 74% der Theorie.

Auch die Überführung in isoamylmalonestersaures Kalium haben schon Paal und Hoffmann beschrieben, indessen konnte nach ihren Angaben Sieber[1]) im hiesigen Institut kein reines Estersalz erhalten. Dessen Darstellung gelingt aber, wenn man folgendermaßen verfährt: Zu 400 ccm absolutem Alkohol gibt man 25,3 g Kaliumhydroxyd (berechnet 24,37 g), kocht 3 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad, filtriert nach dem Abkühlen von der Pottasche ab und versetzt das Filtrat mit 100 g Isoamylmalondiäthylester. Nach 12stündigem Stehen wird kurz aufgekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nach etwa 8 Tagen beginnt das Produkt fest zu werden. Man rührt, um das Trocknen zu beschleunigen, öfters durcheinander. Das äußerst hygroskopische, rohe Esterkaliumsalz wird schnell mit absolutem Äther verrieben und mehrmals dekantiert. Dieses Rohprodukt wurde unmittelbar auf Hydrazidkaliumsalz verarbeitet. Das Esterkaliumsalz bildet eine schwach gelblich gefärbte, zähe, stark hygroskopische Masse, die selbst durch langes Stehen im Exsiccator nicht völlig trocken wird und auch durch mehrfaches Behandeln mit ganz absolutem Äther nur schwierig von dem hartnäckig anhaftenden Diäthylester befreit werden kann.

Isoamyl-malon-hydrazidsäure, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO.NH.NH_2).CO.OH$ Kaliumsalz

I. Aus isoamylmalonamidsaurem Kalium

15 g scharf getrocknetes, fein gepulvertes Amidkaliumsalz werden mit 5 g frisch bereitetem, wasserfreiem Hydrazin (berechnet 2,2 g) unter Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol 10 Stunden lang gekocht, wobei sich reichlich Ammoniak entwickelt. Die klare, meist etwas gelblich gefärbte Lösung gießt man vor dem völligen Erkalten in eine Glasschale. Im Exsic-

[1]) Vgl. Wilhelm Sieber, „Über Isoamylessigsäureazid und alkylierte Malonazidsäuren (Umwandlung der letzteren in α-Aminosäuren)." Inaug.-Diss. Heidelberg 1921. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

cator über Schwefelsäure erstarrt sie bald zu einer gelblichen Krystallmasse des Hydrazidkaliumsalzes. Zur völligen Entfernung des überschüssigen Hydrazins muß man das Produkt mehrere Tage unter häufigem Durchrühren über Schwefelsäure im Vakuum stehen lassen. Dann wird die Masse im Mörser mit wenig absolutem Äther verrieben, abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen.

I. 0,3261 g gaben 0,0954 g K_2CO_3.
II. 0,3883 g „ 0,1119 g K_2CO_3.

	Berechnet für $C_5H_{15}O_3N_2K$ (226,28):	Gefunden: I.	II.
K	17,30	16,56	16,32%

II. Aus isoamylmalonäthylestersaurem Kalium

15 g des gut getrockneten Esterkaliumsalzes werden mit 4 g Hydrazinhydrat unter Zusatz von 20 ccm absolutem Alkohol eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Im Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt das Produkt bald zu einem gelblichen Krystallkuchen, der öfters durcheinandergerührt wird. Das rohe Hydrazidkaliumsalz wird in wenig kaltem Wasser gelöst und von dem in geringen Mengen entstandenen Dihydrazid der Isoamylmalonsäure[1]) abfiltriert. Zur Analyse wird das Filtrat über Schwefelsäure wieder völlig eingedunstet, der Rückstand mit trockenem Äther verrieben, dekantiert, mit wenig Alkohol nachgewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,2883 g gaben 0,0865 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_5H_{15}O_3N_2K$ (226,28):		Gefunden:
K	17,30	16,99%

Hydrazidsäure. 15 g Hydrazidkaliumsalz (nach II dargestellt) werden in wenig Wasser gelöst und vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die Hydrazidsäure fällt als weißer Niederschlag aus und wird nach dem Absaugen aus viel heißem Wasser umkrystallisiert. Prächtige, rhombische Schüppchen vom Schmp. 149° unter Zersetzung. Erhalten: 9,2 g entsprechend 74% der Theorie. Reduziert

[1]) Curtius u. Cäsar, dies. Journ. [2] 94, 304 (1916).

ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung bei schwachem Erwärmen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Äther.

I. 0,1466 g gaben 0,2671 g CO_2 und 0,1148 g H_2O.
0,1534 g „ 19,4 ccm N bei 12° und 753 mm.
II. 0,1260 g „ 15,9 ccm N „ 11° „ 751 mm.

	Berechnet für $C_8H_{16}O_3N_2$ (188,19):	Gefunden: I.	II.
C	49,87	49,71	— %
H	8,57	8,76	— „
N	14,89	15,01	14,99 „

Benzalverbindung. I. 5 g Hydrazidkaliumsalz werden in wenig Wasser gelöst, filtriert und mit 2 g Benzaldehyd (berechnet 2,3 g) versetzt. Nach dem Ansäuern schüttelt man gut durch und läßt stehen. Die Benzalhydrazidsäure scheidet sich bald als weißer, flockiger Niederschlag aus. Man saugt ab und krystallisiert zuerst aus Benzol und dann aus heißem verdünntem Alkohol um. Ausbeute: 2,2 g entsprechend 52% der Theorie. Reagiert gegen Lackmus sauer. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin, löslich in Benzol und Essigester. Feine Nädelchen aus Benzol vom Schmp. 143° unter Zersetzung.

II. 2,5 g reine Hydrazidsäure werden in viel warmem Wasser gelöst, mit 1,2 g Benzaldehyd versetzt, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durchgeschüttelt. Die Benzalverbindung fällt nahezu quantitativ aus. Schmp. 143°; ebenso Mischschmelzpunkt.

Von den nachfolgenden Analysen wurden I mit einem aus dem Hydrazidkaliumsalz, II mit einem aus der freien Hydrazidsäure dargestellten Präparat ausgeführt.

I. 0,1512 g gaben 0,3601 g CO_2 und 0,0989 g H_2O.
0,1330 g „ 11,8 ccm bei 19° und 755 mm.
II. 0,1306 g „ 11,2 ccm „ 16° „ 752 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_3N_2$ (276,26):	Gefunden: I.	II.
C	65,19	65,01	— %
H	7,30	7,32	— „
N	10,14	10,30	10,25 „

Isoamyl-malon-azidsäure,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(CO.N_3).CO.OH$

10 g Hydrazidkaliumsalz werden in 50 ccm Wasser gelöst, von einem geringen, unlöslichen Rückstand abfiltriert, das Filtrat mit 3,1 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser versetzt, mit 200 ccm Äther überschichtet und dann unter guter Kühlung nach und nach eine Lösung von 9,2 g konz. Salzsäure in 25 ccm Wasser zugegeben. Die Azidsäure fällt ohne Gasentwicklung als weiße Wolke aus, die sich beim Umschütteln im Äther löst. Gleichzeitig scheidet sich auch etwas Amidsäure aus, die von nicht umgesetztem Amidkaliumsalz herrührt und vom Äther nicht aufgenommen wird. Beim Abblasen des Äthers hinterbleibt die Azidsäure als schwach gelbliches Öl, das, auf dem Spatel erhitzt, schwach verpufft. Das Öl reagiert sauer und gibt erst nach längerem Erwärmen mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberazid. Es ist leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

α-Amino-isoamyl-essigsäure-N-carbonsäure-anhydrid,

$$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO\\CO.O\end{cases}$$

Eine ätherische Azidsäurelösung aus 20 g Hydrazidkaliumsalz wird mit Natriumsulfat 12 Stunden getrocknet und dann am Verdrängungsapparat 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Erhalten: 1600 ccm Stickstoff. Nun beginnt man mit dem langsamen Abdestillieren des Äthers und engt stark ein. Aus der klaren, gelblich gefärbten Lösung scheidet sich bei allmählichem Verdunsten an freier Luft das N-Carbonsäureanhydrid in prächtigen, großen, etwas gelblichen, rhombischen Tafeln ab. Es ist äußerst unbeständig. Schon bei längerem Stehen an freier Luft oder schneller im Vakuumexsiccator gibt es Kohlendioxyd ab und geht in ein hochmolekulares Anhydrid über. Beim Verreiben mit Anilin entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd dasselbe hochmolekulare α-Aminoisoamylessigsäureanhydrid; ebenso beim Erwärmen mit Alkohol oder Wasser. Wegen des leichten

Übergangs in das polymere Anhydrid konnte das N-Carbonsäureanhydrid nicht aus Essigester umkrystallisiert werden. Schmp. 68° unter Gasentwicklung. Erhalten: 4,6 g oder 30,4% der Theorie. Bei der Analyse wurde der Stickstoffgehalt stets etwas zu hoch gefunden.

I. 0,1212 g gaben 8,9 ccm N bei 20° und 749 mm.
II. 0,1346 g „ 10,0 ccm N „ 19° „ 753 mm.

	Berechnet für $C_8H_{13}O_3N$ (171,15):	Gefunden: I.	II.
N	8,19	8,43	8,60%

Polymeres α-Amino-isoamyl-essigsäure-anhydrid,

$$\left[(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ CO\end{matrix}\right]_x$$

Entsteht quantitativ aus dem N-Carbonsäureanhydrid beim Aufkochen mit Alkokol als weißes Pulver (Analyse I). Man erhält es aus diesem weiter beim Behandeln mit Anilin zunächst als bräunliches, klebriges Produkt, das durch Verreiben mit Äther und Alkohol vom überschüssigen Anilin befreit wird (Analyse II).

Das polymere Anhydrid wird endlich auch direkt aus der Azidsäure gewonnen, wenn man diese mit Chloroform aufnimmt und darin verkocht. Der nach dem Abdampfen des Chloroforms hinterbleibende, zähklebrige, braune Rückstand gibt beim Übergießen mit konz. Salzsäure nur noch wenig Kohlendioxyd ab, ist also in der Hauptsache polymeres Anhydrid, das wie oben durch Behandeln mit heißem Alkohol gereinigt wird (Analyse III). Ausbeute aus 10 g Hydrazidkaliumsalz 2,3 g oder 41% der Theorie.

α-Aminoisoamylessigsäureanhydrid hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Gegen 250° beginnt Braunfärbung, schließlich wird es schwarz. Es ist nur in heißem Benzol leichter löslich und fällt daraus beim Erkalten flockig aus.

I. 0,1309 g gaben 12,1 ccm N bei 19,5° und 750 mm.
II. 0,1065 g „ 10,2 ccm N „ 20° „ 755 mm.
III. 0,1470 g „ 13,8 ccm N „ 18° „ 748 mm.

	Berechnet für $C_7H_{13}ON$ (127,14):	Gefunden: I.	II.	III.
N	11,02	10,95	11,08	10,84%

Verkochung der Isoamylmalonazidsäure mit Äthylalkohol

Die ätherische Lösung der Azidsäure (aus 5 g Hydrazidkaliumsalz) wird nach dem Trocknen mit 50 ccm absolutem Äthylalkohol versetzt und am Verdrängungsapparat verkocht. Der Äther wird langsam abdestilliert und der sich abspaltende Stickstoff gemessen. Erhalten: 300 ccm. Die alkoholische Lösung wird eingeengt. Nach dem völligen Verdunsten des Alkohols im Exsiccator hinterbleibt eine zähflüssige, braune, mit fester Substanz untermischte Masse, die auch nach wochenlangem Trocknen nicht erstarrt. Wahrscheinlich stellt sie das ölige Urethan dar, dem polymeres Anhydrid beigemengt ist; auf die Isolierung des Urethans wurde verzichtet. In der Bombe mit konz. Salzsäure lieferte das gesamte Produkt salzsaure α-Aminoisoamylessigsäure.

α-Amino-isoamyl-essigsäure, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$ Hydrochlorid.

I. Aus Azidsäure (direkte Methode): Von einer ätherischen Lösung der Azidsäure aus 1,2 g Hydrazidsäure wird der Äther abgeblasen und das zurückbleibende Öl mit 5 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbad eingedampft. Das entweichende Gas enthält Kohlendioxyd und Stickstoff. Man nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert, engt bis zur beginnenden Krystallisation ein, läßt erkalten und saugt den feuchten Krystallbrei ab. Die schönen, weißen Blättchen stellen analysenreine salzsaure α-Aminoisoamylessigsäure dar. Erhalten: 0,9 g oder 81% der Theorie (auf Hydrazidsäure berechnet).

II. Aus N-Carbonsäureanhydrid: 3 g rohes N-Carbonsäureanhydrid werden mit etwa 15 ccm konz. Salzsäure übergossen, wobei sich Kohlendioxyd entwickelt. Man dampft auf dem Wasserbad ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert von dem beigemengten polymeren Anhydrid, das unter diesen Bedingungen von der Salzsäure nicht angegriffen wird, ab und engt das Filtrat bis zum beginnenden Erstarren ein. Erhalten: 26 g Hydrochlorid entsprechend 84% der Theorie.

III. Aus polymerem Anhydrid: 5 g Anhydrid werden im Bombenrohr mit 20 ccm konz. Salzsäure 8 Stunden auf 120° erhitzt. Der Bombeninhalt wird mit Wasser herausgespült, mit etwas Tierkohle aufgekocht und filtriert. Das Filtrat liefert wie oben reines Hydrochlorid. Ausbeute: 4,5 g oder 63% der Theorie.

IV. Aus dem Urethan: 3,2 g rohes Urethan werden wie unter III. beschrieben im Rohr mit 12 ccm konz. Salzsäure gespalten. Beim Öffnen des Bombenrohrs entweicht Kohlendioxyd. Erhalten: 1,5 g Hydrochlorid entsprechend 50% der Theorie.

Salzsaure α-Aminoisoamylessigsäure krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in schönen weißen, glänzenden, nicht hygroskopischen Blättchen, welche bei 255° unter Gasentwicklung schmelzen. Löslich in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol. Zur Analyse wurde das Salz über Kali gut getrocknet.

I. 0,1928 g gaben 0,1520 g AgCl.
II. 0,4205 g „ 0,3288 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{16}O_2NCl$ (181,62):		Gefunden:	
		I.	II.
Cl	19,53	19,50	19,35%

α-Aminoisoamylessigsäure. 5 g reines Hydrochlorid werden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge feuchten Silberoxyds versetzt. Man gibt zu diesem Zweck zu einer Lösung von 4,7 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser einen kleinen Überschuß an Kali (1,80 g; berechnet 1,55 g), wäscht das gefällte Silberoxyd gut mit Wasser aus und spült es noch feucht von dem Filter in die Lösung der salzsauren Aminosäure. Man schüttelt mehrmals tüchtig um und läßt den Chlorsilberniederschlag über Nacht sich absetzen. Nach dem Filtrieren dampft man die wäßrige Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein, läßt erkalten und saugt ab. Die bisher unbekannte α-Aminoisoamylessigsäure krystallisiert aus Wasser in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schmp. 280° unter teilweisem Sublimieren. Löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Ligroin und Äther, etwas auch in heißem Benzol.

Bei Anwendung rohen Hydrochlorids fällt man mit einem Überschuß an Silberoxyd, zerlegt das teilweise gebildete Silbersalz in der Wärme mit Schwefelwasserstoff und krystallisiert die Aminosäure aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle um.

0,1340 g gaben 0,2832 g CO_2 und 0,1223 g H_2O.
0,1102 g „ 9,4 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_{15}O_2N$ (145,17):		Gefunden:
C	57,91	57,66%
H	10,42	10,21 „
N	9,65	9,80 „

Kupfersalz. Die Aminosäure wird mit Ammoniak übersättigt und die berechnete Menge Kupfersulfatlösung zugefügt. Nach einiger Zeit scheidet sich das blaßblaue Kupfersalz als feinkörniger Niederschlag ab. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Ammoniakwasser.

Salzsaurer α-Amino-isoamyl-essigsäure-äthylester,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2, HCl).CO.OC_2H_5$

2 g reine salzsaure Aminosäure werden in 20 ccm absol. Äthylalkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt und 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man in eine Schale, läßt im Vakuum über Kali erstarren und preßt ab. Feine Nädelchen vom Schmp. 93°, die sich zu Büscheln zusammen lagern. Ausbeute nahezu quantitativ.

I. 0,3216 g gaben 0,2139 g AgCl.
II. 0,1248 g „ 0,0857 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{20}O_2NCl$ (209,66):		Gefunden: I.	II.
Cl	16,91	16,45	16,99%

α-Diazo-isoamyl-essigsäure-äthylester,

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CN_2.CO.OC_2H_5$

Der salzsaure Aminosäureester wird in Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter Kühlung mit Eis Natriumnitrit zugefügt. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure trübt sich die wäßrige Flüssigkeit ohne wesentliche Gasentwicklung unter Bildung einer dichten, gelblichen Wolke.

Diese wird beim Umschütteln vom Äther aufgenommen. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Lösung nochmals mit Äther durchgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge werden mit Wasser und etwas Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt α-Diazoisoamylessigsäureäthylester als gelbes, recht beständiges Öl. Gibt man zu einer Probe ein Stückchen Jod, so bildet sich unter lebhafter Stickstoffabgabe Dijodisoamylessigester, aus dem sich mit überschüssigem, ganz konz. wäßrigem Ammoniak Dijodisoamylacetamid in gelben Blättchen abscheidet.

VII. Synthese des m-Tolylalanins aus m-Xylylmalonazidsäure

(Bearbeitet von **Julius Gaier**)[1])

m-Xylyl-malon-äthylestersaures Kalium,

$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CO.OC_2H_5).CO.OK$

Der erforderliche m-Xylylmalonsäurediäthylester wurde nach Poppe[2]) aus m-Xylylbromid und Natriummalonester dargestellt, aber unter Anwendung eines großen Überschusses von freiem Malonester nach dem verbesserten Verfahren von Leuchs[3]). Das nötige reine m-Xylol (Siedep. 137°) wurde zuerst von C. A. F. Kahlbaum bezogen, später von der Chemischen Fabrik Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt. 145 g m-Xylylbromid lieferten so 87 g reinen m-Xylylmalonester entsprechend 66% der Theorie, während Curtius und Marangolo[4]) beim Arbeiten nach der ursprünglichen Vorschrift von Poppe nur 47% Ausbeute erhielten. Siedep. 179—180° bei 16 mm. Bei der Destillation blieb ein braunes Öl zurück, welches den disubstituierten Malonester enthalten mußte; dieses wurde nicht weiter untersucht.

---

[1]) Vgl. Julius Gaier, „Über Metaxylylmalonazidsäure. Synthese der α-Aminometaxylylessigsäure". Inaug. Diss. Heidelberg 1924. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Ber. **23**, 109 (1890).

[3]) Ber. **44**, 1507 (1911).

[4]) Dies. Journ. [2] **94**, 331 (1916).

Die Überführung in m-xylylmalonäthylestersaures Kalium geschah analog der Darstellung des Kaliumsalzes der Benzylmalonestersäure nach dem Verfahren von Curtius und Sieber[1]). 22,6 g (ber. 21,25 g) feingepulvertes reines Ätzkali wurden mit 350 ccm absolutem Alkohol $2^1/_2$ Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten von wenig ungelöst gebliebenem Kaliumcarbonat abgegossen und bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von 100 g m-Xylylmalonester in 50 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt. Nach 12 stündigem Stehen wurde der Alkohol abdestilliert. Die zurückbleibende, gelbliche, ölige Flüssigkeit erstarrte im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zu einem schwach gelblich gefärbten Krystallkuchen des Esterkaliumsalzes. Um das Rohprodukt von beigemengten unverändertem Ester zu befreien, wurde versucht, die Masse im Mörser mit absolutem Äther zu zerreiben. Dies gelang aber wegen der zäh-klebrigen Konsistenz und der äußerst hygroskopischen Eigenschaften nicht. Das Rohprodukt wurde daher in kleineren Portionen im Soxleth-Apparat etwa 8 Stunden lang mit absolutem Äther auf dem Wasserbad extrahiert, das nun reinweiß gewordene Esterkaliumsalz schnell in eine Schale gebracht und im Schwefelsäureexsiccator von anhaftendem Äther befreit. Das nunmehr vollkommen trockene Salz bildete eine spröde Masse, welche sich im Mörser schnell staubfein pulvern ließ. Aus dem zum Extrahieren benutzten Äther schied sich beim Erkalten noch eine kleine Menge in sehr voluminöser Form ab. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen der ätherischen Lösung blieb wenig nicht angegriffener m-Xylylmalonester zurück, der durch Destillation gereinigt und wieder verarbeitet wurde. Aus 100 g Ester wurden 85,5 g Esterkaliumsalz oder 82,4% der Theorie erhalten. Das Salz zerfließt an feuchter Luft, ist leicht löslich in kaltem Alkohol, aber unlöslich in absolutem Äther.

I. 0,3780 g gaben 0,0954 g K_2CO_3.
II. 0,3336 g „ 0,0830 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4K$ (274):		Gefunden: I.	II.
K	14,29	14,29	14,09%

[1]) Ber. 55, 1547 (1922).

m-Xylyl-malon-hydrazidsäure,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CO.NH.NH_2).CO.OH$

Kaliumsalz. 10 g scharf getrocknetes reines Esterkaliumsalz wurden mit 4 g Hydrazinhydrat unter Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol im Schliffkolben auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einstündigem Erhitzen wurde die klare, schwach gelblich gefärbte Lösung in den Schwefelsäureexsiccator gestellt, wo sie nach einigen Stunden zu einer Krystallmasse erstarrte. Zur Entfernung überschüssigen Hydrazinhydrats wurde das Produkt mehrere Male mit absolutem Alkohol verrieben und im Vakuum getrocknet. Erhalten: 9,4 g entsprechend 99% der Theorie. Das Hydrazidkaliumsalz bildet anisotrope Tafeln. Es ist hygroskopisch, zerfließt aber an der Luft weniger rasch, wie das Esterkaliumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

0,3700 g gaben 0,0974 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_2K$ (260):		Gefunden:
K	15,06	14,90%

Hydrazidsäure. 10 g Hydrazidkaliumsalz wurden in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Äther geschüttelt und unter Eiskühlung allmählich mit 8 g konz. Salzsäure in 25 ccm Wasser versetzt. Die Hydrazidsäure fiel als feinkrystalliner, weißer Niederschlag aus. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 6 g oder 70,3% der Theorie. Das feinkrystalline Produkt wurde aus heißem Wasser oder Alkohol umkrystallisiert und so in feinen, büschelig und rosettenförmig gelagerten Nädelchen erhalten. Diese sind anisotrop und löschen schief zur Längsfläche aus. In kaltem Wasser und in Äther schwer löslich. Reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung schon bei schwachem Erwärmen. Schmp. 143,5—144° unter Gasentwicklung.

0,1474 g gaben 0,3215 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
0,1602 g „ 18,0 ccm N bei 18° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222):		Gefunden:
C	59,46	59,48%
H	6,31	6,48 „
N	12,61	12,72 „

Benzalverbindung. 5 g Hydrazidkaliumsalz wurden in 50 ccm Wasser gelöst, filtriert, mit 1,7 g Benzaldehyd (berechnet 2,04 g) versetzt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und durchgeschüttelt. Die in weißen Flocken abgeschiedene Benzalverbindung wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet, zur Entfernung von etwaigen Spuren Benzaldazin mit Äther ausgezogen und endlich aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten: 3,9 g oder 65,4% der Theorie. Krystallines, anisotropes Pulver. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer. Schmp. 132°.

0,1541 g gaben 0,3927 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
0,1786 g „ 14,2 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_3N_2$ (310):		Gefunden:
C	69,68	69,50%
H	5,81	5,76 „
N	9,03	9,28 „

m-Xylyl-malon-azidsäure,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CO.N_3).CO.OH$

10 g Hydrazidkaliumsalz wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 2,72 g Natriumnitrit (1 Mol) in 25 ccm Wasser versetzt und mit Äther überschichtet. Ohne stark zu kühlen, wurden dazu langsam 8 g 37prozent. in 25 ccm Wasser gelöste Salzsäure (etwa 2 Mol) unter ständigem Umschütteln gegeben. Kühlt man dabei stark ab, so scheidet sich unangegriffene freie Hydrazidsäure zum Teil aus, welche sich nicht weiter umsetzt. Die wolkig ausgefallene Azidsäure löste sich beim Umschütteln in dem Äther mit gelber Farbe. Da die Operation ohne starke Kühlung vor sich geht, entwickelt sich auch etwas Stickstoff und Stickstoffwasserstoff. Die wäßrige Lösung wurde noch 3—4mal ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Absaugen des Äthers die Azidsäure als gelbes Öl, das beim Erhitzen auf dem Spatel schwach verpufft. Wenig löslich in Wasser mit saurer Reaktion, leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol. Man kann das Öl nicht zur Analyse bringen, da es im Exsiccator sehr bald Stickstoff und Kohlendioxyd zu entwickeln beginnt.

Eine Probe der Azidsäure wurde mit verdünnter Kalilauge digeriert; nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ging beim Destillieren Stickstoffwasserstoff über, der als Silberazid nachgewiesen wurde.

Zur Weiterverarbeitung dienten die frisch bereiteten ätherischen Lösungen der Azidsäure nach mehrstündigem Trocknen über Natriumsulfat. Schon hierbei spaltete sich aber etwas Stickstoff ab, und nach zweitägigem Stehen der Lösung verpuffte nach dem Abblasen des Äthers der Rückstand überhaupt nicht mehr.

Verkochung der m-Xylylmalonazidsäure in Äther

I. Versuch. Die frische, kurz über Natriumsulfat getrocknete ätherische Azidsäurelösung aus 20 g Hydrazidkaliumsalz wurde am Verdrängungsapparat auf dem Wasserbad drei Stunden lang unter Rückfluß zum langsamen Sieden erhitzt. Dabei wurden etwa 900 ccm eines Gemisches von Stickstoff und Kohlendioxyd abgespalten. Nun wurde der Äther langsam innerhalb 2 Stunden bis auf etwa 25 ccm abdestilliert. Die eingeengte Lösung hinterließ beim Absaugen des Äthers im Schwefelsäureexsiccator ein gelbes, stechend riechendes, zähes Produkt, das im Vakuum sich lebhaft aufblähte und am nächsten Tage zu einer äußerst spröden, honiggelben Masse erstarrt war. Ausbeute 8 g. Das Produkt ließ sich im Mörser leicht staubfein pulvern. Es verbrennt auf dem Spatel ruhig ohne zu verpuffen, zeigt keinen genauen Schmelzpunkt, sondern wird beim Erwärmen langsam weich, entwickelt Gas, wird zähflüssig und färbt sich von 115° ab allmählich braun. Beim Verreiben des gelben Verkochungsproduktes mit Anilin trat geringe Entwicklung von Kohlendioxyd ein. Dasselbe enthielt also noch kleine Mengen des N-Carbonsäureanhydrids, das aber nicht isoliert werden konnte.

II. Versuch. Die ätherische Azidsäurelösung aus 20 g Hydrazidkaliumsalz wurde, wie bei Versuch I, verkocht und der Äther bis auf etwa 20 ccm abdestilliert. Die so erhaltene konz. Lösung wurde 2 Wochen stehen gelassen. Dabei schied sich eine geringe Menge (0,5 g) eines schwach gelblichen Produktes in dendritischen Konkretionen aus. Beim

Verreiben mit Anilin und beim Eindampfen mit konz. Salzsäure trat nur schwache Kohlendioxydentwicklung auf.

III. Versuch. Die aus 20 g Hydrazidkaliumsalz frisch bereitete ätherische Azidsäurelösung wurde 4 Wochen sich selbst überlassen. Dabei hatten sich 0,6 g eines fast weißen, feinkrystallinen Pulvers ausgeschieden. Dieses wurde abfiltriert und nach dem Auswaschen mit absolutem Äther im Vakuumexsiccator getrocknet. Es schmolz unter Gasentwicklung gegen 135° und erwies sich durch sein Verhalten als m-Tolylalanin-N-carbonsäureanhydrid,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO\\CO.O\end{cases}.$$

Eine Probe der erhaltenen Substanz entwickelte, mit Anilin schwach erwärmt, lebhaft Kohlendioxyd. Es entstand eine gallertähnliche Masse, die beim Stehen im Exsiccator zu einem weißen Pulver erstarrte. Dieses zeigte den unscharfen Schmelzpunkt von 185—190° des später näher beschriebenen polymeren Anhydrids des m-Tolylalanins.

Eine weitere Probe wurde auf dem Wasserbad mit konz. Salzsäure abgeraucht. Unter Kohlendioxydentwicklung trat Lösung ein, und nach dem Einengen krystallisierte m-Tolylalaninhydrochlorid aus.

3,6-Di-m-xylyl-2,5-diketopiperazin,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO\\CO.NH\end{cases}CH.CH_2.C_6H_4.CH_3$$

10 g des feingepulverten, spröden Verkochungsproduktes aus obigem Versuch I wurden am Rückflußkühler mit 100 ccm möglichst alkoholfreiem und trockenem Essigester auf dem Wasserbad 2 Stunden lang gekocht. Von dem weißen, sandigen hochmolekularen Anhydrid wurde abfiltriert. Die tief rot gefärbte Essigesterlösung wurde auf etwa 25 ccm eingeengt. Über Nacht hatten sich aus dieser Lösung 0,5 g farblose, derbe, prismatische Krystalle ausgeschieden. Die Lösung wurde abgegossen und die Krystalle auf Filtrierpapier abgepreßt. Schmp. 212,5°. Diese Substanz zeigte bei der Analyse zunächst die Zusammensetzung eines m-Xylylalaninanhydrids, $C_{10}H_{11}ON$.

4,033 mg gaben 0,308 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}ON$ (161):		Gefunden:
N	8,69	8,77%

Die Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Rast[1]) durch Ermittlung der Schmelzpunktsdepression in Campher ergab indessen die verdoppelte Formel, $C_{20}H_{22}O_2N_2$; der Körper stellt somit jedenfalls das Di-m-xylyldiketopiperazin dar.

Molekulardepression in 1000 g Campher = 40° (nach Rast). Nun gab eine $^4/_5$-Normallösung obigen Anhydrids (berechnet auf die einfache Formel $C_{10}H_{11}ON$) in Campher, die in 1000 g Campher 128,8 g Substanz enthielt, bei drei Versuchen Depressionen von 16°, 16° und 13,5°. Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht zu 322, 322 und 382, während sich für die dimere Verbindung, das Di-m-xylyl-diketopiperazin, das Molekulargewicht 322 berechnet.

Di-m-xylyldiketopiperazin krystallisiert aus Aceton in dünnen, prismatischen, anisotropen Nadeln, die schief zur Längsfläche auslöschen. Es löst sich leicht in heißem Essigester und Aceton.

Auch bei den Versuchen, bei denen in den Rückständen der Verkochung der Azidsäure mit Äther N-Carbonsäureanhydrid nachzuweisen war, gaben diese, mit Essigester digeriert, stets auch etwas Diketopiperazin.

Verkochung der m-Xylylmalonazidsäure in Chloroform

Die aus 10 g Hydrazidkaliumsalz gewonnene Azidsäure wurde mit Chloroform aufgenommen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat am Verdrängungsapparat verkocht. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms blieb eine gelbrote Masse zurück. Weder beim Erwärmen mit Säure, noch mit Anilin entwickelte das Produkt Kohlendioxyd. Es war also kein N-Carbonsäureanhydrid mehr darin enthalten. Eine andere Probe des Körpers wurde mit Essigester ausgekocht; aus dem Filtrat schied sich kein Diketopiperazin aus und nach dem Eindampfen blieb wieder ein gelbrotes Produkt zurück, das beim Kochen mit Alkohol das unten beschriebene polymere Anhydrid als feines, weißes Pulver lieferte. Ausbeute: 3,75 g entsprechend 60,5% der Theorie.

[1]) Ber. 55, 1051, 3727 (1922).

Polymeres m-Tolyl-alanin-anhydrid,

$$\left[CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ CO\end{matrix}\right]x$$

Das bei der Verkochung der Azidsäure in Äther in jedem Falle erhaltene, gelbe, spröde Produkt, das hauptsächlich aus polymerem Anhydrid besteht, löst sich in heißem absolutem Alkohol zunächst auf, dann scheidet sich besonders beim Stehen ein flockiger Körper aus, der nach dem Trocknen ein feines Pulver bildet (Analyse I). Erhalten: 2,25 g aus 10 g Hydrazidkaliumsalz. Der Körper löste sich nicht mehr in heißem Alkohl auf. Beim Kochen mit größeren Mengen Aceton oder Essigester trat dagegen merkliche Lösung ein, beim Erkalten schied sich das polymere Anhydrid wieder in feiner Verteilung aus.

Beim Auskochen des Rohproduktes mit Essigester wurde das hochmolekulare Anhydrid als sandiges Pulver erhalten (Analyse II).

Bei der Einwirkung von Anilin auf das möglichst reine N-Carbonsäureanhydrid entstand unter Kohlendioxydentwicklung wiederum polymeres Anhydrid. Das überschüssige Anilin wurde abdestilliert, der gelatinöse Rückstand erstarrte zu einem weißen Pulver (Analyse III).

Polymeres m-Tolylalaninanhydrid hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Das fein verteilte Produkt sinterte gegen 185°, das sandige bei 212° zusammen und färbte sich dabei braun; bei 221—224° trat unter Zusammenschmelzen vollständige Zersetzung ein.

I. 0,1254 g gaben 9,5 ccm N bei 18° und 748 mm.
II. 0,1636 g „ 12,6 ccm N „ 19° „ 744 mm.
III. 0,1336 g „ 10,5 ccm N „ 17° „ 742 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}ON$ (161):	Gefunden: I.	II.	III.
N	8,69	8,57	8,62	8,86 %

Verkochung der m-Xylylmalonazidsäure mit Alkohol

Die ätherische Azidsäurelösung aus 10 g Hydrazidkaliumsalz wurde nach dem Trocknen mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt und am Verdrängungsapparat 2 Stunden lang

so verkocht, daß der Äther dabei langsam abdestillierte, der Alkohol aber zurückfloß. Aus der auf etwa 50 ccm eingeengten alkoholischen Lösung schieden sich beim Erkalten 1,2 g eines weißen Körpers fein verteilt aus, der bei 168° sich braun zu färben begann und bei 180—185° zusammensinterte. Er war identisch mit dem oben beschriebenen polymeren Anhydrid. Nach dem Einengen des Filtrats und schließlichen Verdunsten des Alkohols im Schwefelsäureexsiccator blieb ein rotbraunes Öl zurück, das über Nacht zu einer salbenartigen, fast harzigen Masse erstarrte, aber auch nach wochenlangem Stehen nicht ganz fest wurde. Dieses Produkt enthielt neben dem Urethan noch reichliche Mengen des polymeren Anhydrids, das sich aber mit Alkohol nicht davon trennen ließ. Beim Kochen mit konz. Salzsäure wurde die Substanz nur ganz wenig angegriffen, erst beim Erhitzen im Rohr trat Spaltung ein; das beim Öffnen entweichende Gas brannte mit grün umsäumter Flamme (Chloräthyl).

m-Tolyl-alanin,

$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$

Hydrochlorid. Zunächst wurde versucht, die erhaltenen verschiedenen Rohprodukte des polymeren Anhydrids durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler zu spalten. Das Produkt erwies sich aber nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser als fast unverändert. Beim Eindampfen des Filtrats wurden nur geringe Mengen Hydrochlorid erhalten.

3 g des bei der Verkochung der Azidsäure mit Äther erhaltenen Rohproduktes wurden mit 15 ccm 37prozent. Salzsäure im Rohr 6 Stunden lang auf 125° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe war etwas Druck vorhanden. Der zu einem Krystallbrei erstarrte Inhalt wurde von der salzsauren Lösung abgepreßt, die Krystalle in heißem Wasser gelöst, von wenig humusartigen Substanzen abfiltriert, mit etwas Tierkohle aufgekocht und das klare Filtrat eingeengt. Das gebildete m-Tolylalaninhydrochlorid schied sich als fast weißer Krystallbrei ab, der abgesaugt, mit wenig konz. Salzsäure gewaschen und über Kali im Exsiccator getrocknet wurde. Erhalten: 4,9 g.

0,3820 g gaben 0,2534 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2NCl$ (215,46):		Gefunden:
Cl	16,46	16,41 %

5 g polymeres Anhydrid (weißes Pulver) wurden ebenso mit 25 ccm konz. Salzsäure im Rohr gespalten. Beim Öffnen der Bombe war kein Druck vorhanden. Reinigung des Hydrochlorids wie oben. Erhalten: 6,7 g oder 88,4 % der Theorie.

Eine kleine Menge Di-m-xylyldiketopiperazin wurde ebenfalls im Rohr mit der vierfachen Menge Salzsäure hydrolisiert. Beim Eindampfen wurde das Hydrochlorid direkt rein erhalten.

3 g des bei einer Verkochung der Azidsäure mit Alkohol erhaltenen Produktes wurden im Rohr mit 15 ccm konz. Salzsäure 6 Stunden lang auf 125° erhitzt. Da noch ein Teil der unveränderten, rotbraunen Substanz im Rohr zu sehen war, wurde nochmals 2 Stunden erhitzt. Beim Öffnen entwich Kohlendioxyd unter starkem Druck; das gleichzeitig gebildete Chloräthyl verbrannte mit grün umsäumter Flamme. Der zu einem Krystallkuchen erstarrte Bombeninhalt wurde, wie oben angegeben, gereinigt. Erhalten: 2,1 g Hydrochlorid.

0,3144 g gaben 0,2104 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2NCl$ (215,46):		Gefunden:
Cl	16,46	16,55 %

m-Tolylalaninhydrochlorid krystallisiert in langprismatischen, schuppigen, anisotropen Täfelchen mit einer beinahe parallel zur Längsfläche gehenden Auslöschungsschiefe. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in kaltem, leicht in warmem Äthyl- oder Methylalkohol und schwer löslich in Äther. Schmp. 218,5° unter Zersetzung.

Nitrat. Aus der wäßrigen Lösung des Hydrochlorids wurde das Chlor durch Silbernitratlösung in der Hitze ausgefällt und in das noch warme Filtrat vom Chlorsilber Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelsilber wurde die Lösung bis zum Beginn einer leichten Krystallausscheidung eingedampft. Beim Erkalten fiel das Nitrat in glänzenden, weißen, prismatischen, anisotropen Täfelchen aus. Schmp. 153° unter Braunfärbung und Zersetzung.

m-Tolylalanin. 5,3 g reines Hydrochlorid wurden in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge frisch darge-

stellten, in Wasser aufgeschlämmten Silberoxyds geschüttelt. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde von dem gebildeten Chlorsilber abfiltriert und die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Über Nacht schieden sich dichte, weiße, traubige und nierenförmige Krystallanhäufungen ab. Unter dem Mikroskop konnte man asbestartige Fasern von schwacher Doppelbrechung erkennen. Aus dem Filtrat wurden durch nochmaliges Einengen weitere, kleine Mengen erhalten. Die so gewonnene freie Aminosäure wurde aus wenig heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert.

I. 0,2230 g gaben 0,5472 g CO_2 und 0,1422 g H_2O.
0,1304 g „ 9,2 ccm N bei 19° und 744 mm.
II. 0,1855 g „ 13,2 ccm N „ 20° „ 752 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N$ (179):	Gefunden: I.	II.
C	67,04	66,92	— %
H	7,26	7,13	— „
N	7,82	7,90	8,01 „

m-Tolylalanin ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, schwerer in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Die Aminosäure zeigt deutlich bittersüßen Geschmack, reagiert auf Lackmus schwach sauer und schmilzt gegen 208°.

Kupfersalz. Zu einer ammoniakalischen Lösung von 1,5 g Aminosäure wurde die berechnete Menge Kupfersulfat (1,05 g) in Wasser gegeben. Nach längerem Stehen schied sich aus der tiefblauen konz. Lösung das Kupfersalz in blaßblauen, faserigen, strahligen Konkretionen aus. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Salzsaurer m-Tolyl-alanin-äthylester, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2, HCl).CO.OC_2H_5$

2 g reines Aminosäurehydrochlorid wurden in der Wärme in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, die heiße Lösung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann im Vakuumexsiccator über Kali eingeengt. Der salzsaure Äthylester krystallisierte in silberweißen, feinen, prismatischen Blättchen aus. Unter dem Mikroskop sah man meist spindelförmige Wachstumsformen, die fast parallel zur Längsrichtung auslöschten.

Durch völliges Verdunsten des Alkohols im Vakuum wurden weitere Mengen des Esterhydrochlorids gewonnen. Ausbeute: 2,2 g oder 98,5% der Theorie. Spielend löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in alkoholischer Salzsäure. Schmp. 203° unter vorhergehender Braunfärbung und Zersetzung.

0,4352 g gaben 0,2582 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2NCl$ (243,45):		Gefunden:
Cl	14,57	14,68%

m-Tolyl-α-diazopropionsäure-äthylester,
$CH_3.C_6H_4.CH_2.CN_2.CO.OC_2H_5$

2 g salzsäurefreies m-Tolylalaninäthylesterhydrochlorid wurden in wenig Wasser gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit Äther überschichtet. Auf Zusatz von konz. Natriumnitritlösung trat zunächst keine Reaktion ein, erst bei vorsichtigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unter guter Eiskühlung schied sich der Diazoester in dichten, gelblichen Wolken ab und wurde beim Umschütteln von dem Äther aufgenommen. Die ätherische Schicht wurde abgehoben. Nach erneutem Überschichten mit Äther wurden durch langsam fortgesetztes Diazotieren und Umschütteln weitere Mengen des Diazoesters gewonnen. Die ätherischen Auszüge wurden mit Wasser und einigen Tropfen Sodalösung gewaschen und über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Weder beim Stehen noch beim Abdestillieren des Äthers trat Gasentwicklung ein. Der m-Tolyldiazopropionsäureester blieb als gelbes, schwach riechendes Öl zurück.

Zur Charakterisierung des Diazoesters wurde eine in etwas Äther gelöste Probe mit festem Jod versetzt, wobei sofort lebhaftes Aufschäumen von Stickstoff eintrat. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der rohe m-Tolyldijodpropionester mit dem zweifachen Volumen starken wäßrigen Ammoniaks versetzt. Ein krystallisiertes Dijodamid konnte dabei nicht erhalten werden.

Mit Salzsäure schäumt der Diazoester durch die Stickstoffentwicklung unter Entfärbung auf. Es entstehen in Wasser wenig lösliche Tröpfchen von m-Tolylmonochlorpropionester.

VIII. Synthese des p-Nitrophenylalanins aus p-Nitrobenzylmalonazidsäure

(Bearbeitet von **Willi Mühlhäusser**[1])

p-Nitrobenzyl-malon-äthylestersaures Kalium, $NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(CO.OC_2H_5).CO.OK$

p-Nitrobenzylmalonsäurediäthylester wurde zuerst von Lellmann und Schleich[2]) und später von Reissert[3]) aus p-Nitrobenzylchlorid und Natriummalonester dargestellt. Während erstere bei Anwendung äquimolekularer Mengen der Komponenten vorwiegend Di-p-nitrodibenzylmalonester und nur sehr wenig Monoester erhielten, versuchte letzterer die Ausbeute an Monoester, ähnlich wie ihm dies in der o-Reihe gelungen war, dadurch zu steigern, daß er auf 1 Mol p-Nitrobenzylchlorid 2 Mol Natriummalonester einwirken ließ, fand aber, daß auch so die Menge des Diesters die des Monoesters beträchtlich überwiegt. Wir konnten nunmehr die Ausbeute an dem gewünschten Monoester nach dem Vorgang von Leuchs[4]) durch Anwendung eines großen Überschusses von freiem Malonester bis auf 60% der Theorie erhöhen.

11,5 Natrium ($^1/_2$ Mol) wurden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und abwechselnd mit einer Lösung von 85,5 g p-Nitrobenzylchlorid ($^1/_2$ Mol) in 300 ccm absolutem Alkohol langsam in kleinen Mengen zu 160 g Malonester (1 Mol) zufließen gelassen, der in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf etwa 80° erwärmt war. Nach beendigtem Eintragen wurde noch 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Der ausgeschiedene Di-p-nitrodibenzylmalonester und das Chlornatrium wurden abgesaugt und der Niederschlag zur Lösung des letzteren mit Wasser versetzt. Der zurückbleibende Di-p-nitrodibenzylmalonsäurediäthylester wurde getrocknet und aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Schöne, weiße, seidenglänzende Nadeln, die bei 171° schmelzen. Aus dem

---

[1]) Vgl. Willi Mühlhäusser, „Über p-Nitrobenzylmalonazidsäure (Synthese der α-Amino-p-Nitrophenylpropionsäure)". Inaug.-Diss. Heidelberg 1924. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Ber. **20**, 434 (1887).

[3]) Ber. **29**, 635 (1896).

[4]) Ber. **44**, 1507 (1911).

alkoholischen Filtrat, in dem der Monoester gelöst war, wurden Alkohol und überschüssiger Malonester im Vakuum so lange abdestilliert, bis der Siedepunkt bei 15 mm 120° erreichte. Die zurückbleibende zähe Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten völlig. Die Krystallmasse wurde nach dem Absaugen und Abpressen aus heißem Alkohol umkrystallisiert und so p-Nitrobenzylmalonsäurediäthylester in blaßgelben Prismen vom Schmp. 63° erhalten. Die Ausbeute an Di- und Monoester betrug je 45 g.

Die Ausbeute an Mononitrobenzylester kann noch weiter bis auf 60% der Theorie gesteigert werden, wenn man den Natriummalonester zuerst in festem Zustande darstellt und folgendermaßen verfährt: Man löst 9,2 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol, gibt 64 g Malonester hinzu und destilliert den Alkohol im Kochsalzbad ab. Der letzte Rest wird im Vakuumexsiccator fortgenommen. Die trockne Masse wird zerkleinert und mit weiteren 64 g Malonester gut verrieben. Dieses Gemenge des Esters und seiner Natriumverbindung gibt man in einem geräumigen Kolben zu der kaltgesättigten ätherischen Lösung von 68 g p-Nitrobenzylchlorid. Das Reaktionsgemisch bleibt 4 Wochen im Eisschrank unter öfterem Umschütteln oder noch besser unter Rühren, dann 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen und wird zuletzt noch einen Tag am Rückflußkühler gekocht. Das gebildete Natriumchlorid wird der ätherischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Wasser entzogen, der abgeschiedene Di-p-nitrodibenzylmalonester abgesaugt und dann erst Äther und wäßrige Schicht im Scheidetrichter getrennt. Nach 12 stündigem Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden Malonester krystallisiert beim Stehen schon etwas p-Nitrobenzylmalonester aus. Nach dem Absaugen wird der Malonester abdestilliert, wobei man die Temperatur nicht höher als 120° bei 15 mm steigen läßt. Der Rückstand erstarrt, in eine Schale gegossen, beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Sie wird auf Ton abgepreßt und zusammen mit den zuerst ausgeschiedenen Krystallen des Monoesters aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 63°. Die Ausbeute an Diester betrug 20 g oder 18%, diejenige an Monoester 70 g oder 60% der Theorie.

Zur Überführung in p-nitrobenzylmalonäthylestersaures Kalium wurden 25 g p-Nitrobenzylmalonester in 300 ccm absolutem Alkohol gelöst und zur filtrierten Flüssigkeit langsam innerhalb einer Stunde und unter fortwährendem Schütteln eine Lösung von 5 g reinem Ätzkali (berechnet 4,61 g in 100 ccm absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur zutropfen gelassen. Die Lösung färbte sich zunächst tiefrot, alsdann fiel auch ein Niederschlag aus. Nach eintägigem Stehen in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben war die alkalische Reaktion der Flüssigkeit verschwunden. Die Lösung wurde kurz aufgekocht und der aus Dikaliumsalz und Di-p-nitrodibenzylmalonester bestehende Niederschlag abfiltriert. Der Alkohol wurde abdestilliert und die zurückbleibende braune, zähe Flüssigkeit einige Tage in den Vakuumexsiccator gestellt, Die Krystallkruste an der Oberfläche wurde von Zeit zu Zeit zerstoßen und mit der Masse verrührt. Nach einigen Tagen war alles zu einem Krystallkuchen erstarrt. Dieser wurde im Mörser gepulvert, da das Esterkaliumsalz sehr hygroskopisch ist, wieder im Exsiccator getrocknet und dann einige Stunden im Soxhletschen Extraktionsapparat zur Entfernung unverseiften Esters mit absolutem Äther extrahiert. Da durch den Äther auch schmierige Bestandteile entfernt wurden, nahm das Salz hierbei eine heller rötliche Farbe an. Es konnte indessen so nicht vollkommen rein gewonnen werden. Spielend löslich in Wasser, stark hygroskopisch und auch in heißem Alkohol löslich. Ausbeute: 21 g entsprechend 81% der Theorie.

I. 0,2394 g gaben 0,0480 g K_2CO_3.
II. 0,1937 g „ 0,0457 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6NK$ (305):		Gefunden: I.	II.
K	12,81	11,35	13,35%

p-Nitrobenzyl-malon-hydrazidsäure,
$NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(CO.NH.NH_2).CO.OH$

10 g Esterkaliumsalz wurden mit 2 g Hydrazinhydrat (berechnet 1,64 g) auf dem Wasserbad bis zur Lösung schwach erwärmt. Als Gasentwicklung einzutreten begann (Reduktion der Nitrogruppe?), wurde die flüssige Masse in den Exsiccator gestellt, wo sie alsbald völlig erstarrte. Nach zwei Tagen

war das überschüssige Hydrazinhydrat entfernt. Das Produkt wurde in heißem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen mit Äther das Hydrazidkaliumsalz weiß und flockig ausgefällt. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser, färbt sich bei etwa 175° braun und schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Es wurde nicht analysiert.

Zur Darstellung der freien p-Nitrobenzylmalonhydrazidsäure wurden 10 g Hydrazidkaliumsalz in Wasser gelöst und vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert, wobei die Hydrazidsäure als sehr voluminöser Niederschlag ausfiel. Ausbeute nach dem Absaugen und Trocknen: 6,6 g. Das Rohprodukt wurde zwei- bis dreimal aus heißem Alkohol umkrystallisiert und endlich mit Kaliumbicarbonatlösung aufgenommen und mit Salzsäure vorsichtig unter Vermeidung eines Überschusses in farblosen Nadeln wieder abgeschieden. Schmp. 137°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen zu einem Silberspiegel reduziert.

I. 0,1008 g gaben 0,1740 g CO_2; 0,1611 g gaben 0,0544 g H_2O.
0,1000 g „ 14,8 ccm N bei 18° und 734,4 mm.
II. 0,1916 g „ 0,3242 g CO_2 und 0,0869 g H_2O.
0,0976 g „ 13,9 ccm N bei 21° und 754,4 mm.
III. 0,1328 g „ 0,2340 g CO_2 und 0,0642 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_5N_3$ (253):		Gefunden: I.	II.	III.
C	47,41	47,09	46,16	48,06%
H	4,38	3,78	5,07	5,41 „
N	16,60	16,68	16,07%	—

Hydrochlorid. Reine Hydrazidsäure wurde in einem Schälchen in dem gleichen Gewicht Wasser aufgeschlemmt und unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure gut verrieben. Die erhaltene Lösung erstarrte zum größten Teil. Das ausgeschiedene Hydrochlorid wurde abgesaugt, mit absolutem Äther ausgewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. Die Mutterlauge lieferte bei völligem Eindunsten im Exsiccator gleichfalls reines, weißes Salz. Das Hydrochlorid krystallisiert in farblosen Nadeln, die in Wasser spielend, in Alkohol leicht löslich sind. Es ist schwach hygroskopisch, schmilzt bei 171° und zersetzt sich unmittelbar nach dem Schmelzen.

0,1141 g gaben 0,0569 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5N_3Cl$ (289,5):		Gefunden:
Cl	12,24	12,33 %

Benzalverbindung. 1,5 g Hydrazidsäure wurden in möglichst wenig verdünnter Salzsäure in der Kälte gelöst und mit 0,7 g Benzaldehyd geschüttelt. Der weiße, flockige Niederschlag wurde nach eintägigem Stehen abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet, in möglichst wenig absolutem Alkohol unter Erhitzen gelöst und die noch warme Lösung mit kaltem Wasser versetzt. Die Benzalverbindung schied sich in schönen, weißen, winzigen Nädelchen aus. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. Schmp. 149° unter Zersetzung.

0,1878 g gaben 20,3 ccm N bei 16° und 762 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_5N_3$ (341):		Gefunden:
N	12,32	12,64 %

Beim Kochen der Benzalverbindung mit reinem Wasser ging kein Benzaldehyd, auch nicht in Spuren, mit den Wasserdämpfen über; das Destillat gab mit Hydrazinsulfatlösung keinen Niederschlag von Benzaldazin. Erst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entwich Benzaldehyd, der im Destillat als Benzaldazin nachgewiesen wurde, während die rückständige Lösung beim Schütteln mit Benzaldehyd gleichfalls Benzaldazin lieferte; die Benzalverbindung wird also unter diesen Bedingungen in Benzaldehyd, Hydrazinsalz und p-Nitrobenzylmalonsäure gespalten.

Acetonverbindung. 2 g Hydrazidsäure wurde mit 0,5 g Aceton verrieben und auf dem Wasserbad schwach erwärmt. Die zuerst entstandene Lösung erstarrte gleich darauf zu einem gelblichen Krystallbrei, der abgepreßt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Fast farblose Nädelchen vom Schmp. 142° unter Zersetzung. Löslich in heißem Alkohol und Wasser. Ausbeute: 2 g.

I. 0,1149 g gaben 14,3 ccm N bei 13° und 754,5 mm.
II. 0,1038 g „ 13,8 ccm N bei 15,5° und 760,3 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_5N_3$ (293):		Gefunden: I.	II.
N	14,33	14,53	14,77 %

Acetophenonverbindung. 1 g Hydrazidsäure wurde mit 0,5 g Acetophenon verrieben und durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen. Das Produkt erstarrte zu einem Krystallbrei, der abgepreßt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Gelbliche, mikrokrystalline Aggregate. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Schmp. 154° unter Zersetzung. Ausbeute: 0,8 g.

0,1281 g gaben 13,3 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_5N_3$ (355):		Gefunden:
N	11,83	11,86%

p-Nitrobenzyl-malon-azidsäure

$NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(CO.N_3).CO.OH$

5 g Hydrazidsäure wurden in 10 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, die klare, eventuell filtrierte Lösung durch Einwerfen von Eis auf 0° abgekühlt und mit Äther überschichtet. Dann wurde eine Lösung von 1,4 g Natriumnitrit in Wasser langsam zutropfen gelassen und die jeweils entstehenden Wolken der Azidsäure im Äther aufgenommen. Die wäßrige Lösung wurde noch dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge zusammen mehrmals mit wenig Eiswasser gewaschen und einige Stunden über Natriumsulfat getrocknet. Die Azidsäure ist in der ätherischen Lösung bei Zimmertemperatur recht beständig. Eine Probe der Lösung hinterließ beim Verdunsten auf dem Uhrglas die Azidsäure in feinen Nädelchen, die, auf dem Spatel erhitzt, lebhaft verpufften.

p-Nitrobenzyl-malon-anilidsäure,

$NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(CO.NH.C_6H_5).CO.OH$

Die getrocknete ätherische Lösung der p-Nitrobenzyl-malonazidsäure (aus 5 g Hydrazidsäure) wurde mit 1,9 g frisch destilliertem Anilin versetzt. Schon in der Kälte machte sich der Geruch nach Stickstoffwasserstoff bemerkbar, Stickstoffentwicklung dagegen trat nicht ein. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum blieb ein fast weißes, krystallines Produkt zurück, das aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Schöne Blättchen von schwach gelblicher Farbe. Aus der Mutterlauge konnte durch Zusatz von Wasser noch mehr reines

Produkt erhalten werden. Schmp. 149°. Ausbeute an Rohprodukt fast quantitativ.

0,0935 g gaben 0,2104 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.
0,0742 g „ 5,4 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_5N_2$ (328):		Gefunden:
C	61,13	61,39%
H	4,49	4,67 „
N	8,92	8,35 „

Verkochung der p-Nitrobenzylmalonazidsäure in Äther

Die aus 5 g Hydrazidsäure erhaltene ätherische Lösung der Azidsäure wurde am Verdrängungsapparat unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der absteigende Kühler endigte in einer verschlossenen, gut durch Eis gekühlten Saugflasche, deren seitlicher Ansatz mit einem Maßzylinder zum Auffangen des Gases verbunden war. Erhalten wurden beinahe 900 ccm Gas. Nach 4—5 stündigem Erhitzen wurde der Äther langsam abdestilliert und der Rest im Exsiccator über Schwefelsäure entfernt. Dabei schied sich eine rötlich gefärbte Krystallmasse aus. Diese wurde abgepreßt und war nunmehr in Äther und auch in Alkohol nicht mehr löslich. Da das zuletzt erhaltene Gas wesentlich aus Kohlendioxyd bestand, war anzunehmen, daß das unlösliche Produkt aus dem zunächst entstehenden N-Carbonsäureanhydrid unter Kohlendioxydabspaltung sich gebildet hatte. Die Anwesenheit von Spuren dieses Körpers in dem Produkt konnte dadurch nachgewiesen werden, daß eine gleich nach der Verkochung gewonnene Probe, auf dem Uhrglas mit einem Tropfen Anilin verrieben, noch schwach Kohlendioxyd entwickelte. Nach einiger Zeit verlor das Produkt diese Eigenschaft. Nach dem Ausziehen einer weiteren Probe mit heißem Aceton hinterließ die verdunstete Lösung fast nichts, jedenfalls kein gut krystallisierendes Diketopiperazin. Das unter Abspaltung von Stickstoff und Kohlendioxyd erhaltene Produkt verhielt sich wie das polymere Anhydrid des p-Nitrophenyl-alanins,

$$\left[NO_2.C_6H_4.CH_2.CH\begin{matrix}NH\\ \vdots\\ CO\end{matrix}\right]_x$$

p-Nitrophenyl-alanin,
$NO_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO.OH$

Salzsaures Salz. Das polymere Anhydrid wurde beim Kochen mit konz. Salzsäure kaum angegriffen. Es wurde daher in Portionen von 2 g im Rohr mit der 4—5 fachen Menge konz. Salzsäure 4 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten war alles klar gelöst. Beim Öffnen zeigte sich keinerlei Druck. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Dabei hinterblieb salzsaures p-Nitrophenyl-alanin als braun gefärbte Krystallmasse. Diese wurde wieder mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle entfärbt, filtriert und das Filtrat stark eingeengt. Man erhielt so fast farblose Nadeln, die in Wasser spielend, in Alkohol leicht, in Äther nicht löslich sind. Schmp. 220° unter Zersetzung.

0,0863 g gaben 0,0503 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4N_2Cl$ (247):		Gefunden:
Cl	14,71	14,43%

Kupfersalz. 0,5 g salzsaure Aminosäure wurden in wäßriger Lösung mit einer kaltgesättigten Lösung von Kupferacetat versetzt und gelinde erwärmt. Beim Abkühlen krystallisierte das in kaltem Wasser fast unlösliche Kupfersalz aus in kleinen, blaugrünen Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Zur Analyse wurde das Salz auf Ton abgepreßt und an der Luft getrocknet.

0,0442 g verloren, 2 Stunden im Vakuum auf 110° erhitzt, 0,0027 g H_2O und hinterließen beim Glühen 0,0067 g CuO.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_8N_4Cu + 2H_2O$ (518):		Gefunden:
H_2O	6,95	6,11%
Cu	12,28	12,11 „

Zur Darstellung des freien p-Nitrophenylalanins wurde das salzsaure Salz mit frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd zerlegt. Die so erhaltene p-Nitrophenyl-α-aminopropionsäure stimmte in ihren Eigenschaften mit den von Erlenmeyer und Lipp[1]) angegebenen überein, die diese Säure schon vor längerer Zeit auf anderem Wege, durch Nitrieren von α-Aminohydrozimtsäure, dargestellt haben. Sie färbte sich

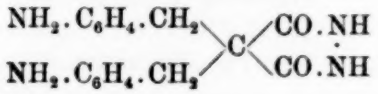
[1]) Ann. Chem. 219, 213 (1883).

gegen 220° braun und schmolz bei 245° unter Zersetzung. Auch das salzsaure und das Kupfersalz haben Erlenmeyer und Lipp bereits beschrieben.

Anhang:

Einwirkung von Hydrazin auf Di-p-nitrodibenzylmalonsäure-diäthylester [1])

Cyclisches sek. Hydrazid der p,p-Diamino-dibenzyl-malonsäure,



5 g Di-p-nitrodibenzylmalonester wurden mit 4 g Hydrazinhydrat am Rückflußkühler erhitzt. Nach 5—6 tägigem Kochen war die Hauptmenge des Esters unter Ammoniak- und Stickstoffentwicklung in Lösung gegangen. Die abgegossene Flüssigkeit erstarrte beim Einengen im Exsiccator über Schwefelsäure.

Noch rascher als Hydrazinhydrat wirkt wasserfreies Hydrazin auf den Ester ein: 5 g Di-p-nitrodibenzylmalonester wurden mit 4 g wasserfreiem Hydrazin unter Rückfluß am Verdrängungsapparat gekocht. Es entwichen reichlich Ammoniak und etwa $2^1/_2$ Liter Stickstoff. Nach eintägigem Kochen hatte sich der Ester völlig gelöst. Beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure erstarrte die Lösung zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wurde mit wenig kaltem Wasser angerieben, abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden feine, wollige, weiße, seidenglänzende Nadeln erhalten. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich, in anderen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; die wäßrige Lösung reagiert neutral. Bei 280° färbt sich die Substanz braun und schmilzt unter Zersetzung bei 288°. Sowohl von Alkalien, als auch von Säuren wird die Verbindung leicht aufgenommen und fällt beim Neutralisieren unverändert wieder aus. Sie ist beim Kochen in wäßriger und alkoholischer Lösung sehr beständig und reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen.

[1]) Die im folgenden beschriebenen Versuche hat Herr Wilhelm Lehmann im hiesigen Institut ausgeführt.

Die Analysen ergaben Zahlen, die annähernd auf ein Hydrazi-diamin, nämlich das cyclische sekundäre Hydrazid der p,p-Diaminodibenzylmalonsäure, stimmten.

I. 0,1238 g gaben 0,2813 g CO_2 und 0,0647 g H_2O.
0,0888 g „ 14,8 ccm N bei 23° und 752 mm.
II. 0,1552 g „ 0,3553 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.
0,1189 g „ 19,5 ccm N bei 20° und 751,6 mm.
III. 0,0847 g „ 0,2023 g CO_2 und 0,0514 g H_2O.
3,140 mg „ 0,461 ccm N bei 19° und 756 mm.
IV. 0,1136 g „ 0,2742 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.
7,142 mg „ 1,133 ccm N bei 22° und 749 mm.
V. 0,2350 g „ 0,5335 g CO_2 und 0,1300 g H_2O.
VI. 0,2558 g „ 0,5944 g CO_2 und 0,1458 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_4$ (310,27):

C	65,78%
H	5,85 „
N	18,06 „

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	61,97	62,40	65,16	65,85	61,92	63,39%
H	5,85	6,14	6,79	7,60	6,19	6,37 „
N	18,48	18,45	17,07	18,09	—	— „

Dihydrochlorid. Das umkrystallisierte Hydrazidiamin wurde unter Eiskühlung mit mäßig konz. Salzsäure verrieben. Ohne daß völlige Lösung eintrat, begann sofort das Hydrochlorid sich abzuscheiden. Das krystalline Produkt wurde abgesaugt, mit wenig absolutem Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Farblose Nadeln, die in Wasser spielend, in Alkohol leicht löslich sind und gegen 300° unter Zersetzung schmelzen. Nach den Analysen entsteht das Salz aus dem Hydrazidiamin durch Addition von 2 Mol. Chlorwasserstoff.

I. 0,0257 g gaben 0,0178 g AgCl.
II. 0,1578 g „ 0,1233 g AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}O_2N_4Cl_2$ (383,21):	Gefunden: I.	II.
Cl	18,50	17,12	19,32%

Dibenzalverbindung. Das Hydrazidiamin wurde in der nötigen Menge siedenden Wassers gelöst und das gleiche Volumen kalten Wassers hinzugefügt. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur blieb die Flüssigkeit klar. Mit Benzaldehyd

fiel beim Schütteln alsbald ein flockiger Niederschlag aus, der sich beim Stehen noch vermehrte. Er wurde abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt war gelblich gefärbt und konnte nicht umkrystallisiert werden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz so gut wie unlöslich. Schmp. 271° unter Zersetzung. Die Analysen des Rohproduktes paßten annähernd auf eine Dibenzalverbindung.

I. 0,1307 g gaben 0,3484 g CO_2 und 0,0633 g H_2O.
0,1166 g „ 10,6 ccm N bei 23° und 749 mm.
II. 0,1024 g „ 0,2638 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

	Berechnet für $C_{31}H_{26}O_2N_4$ (486,24):	Gefunden: I.	II.
C	76,51	72,76	70,60%
H	5,39	5,42	6,56 „
N	11,52	10,38	— „

Die Benzalverbindung spaltet schon beim Kochen mit Wasser Benzaldehyd ab, und beim Abkühlen fällt das ursprüngliche Hydrazidiamin wieder aus.

Hydrolyse. Das Hydrazidiamin wurde mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 140° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich erheblicher Druck; das gebildete Gas wurde durch eine Waschflasche mit Barytwasser geleitet, wobei Bariumcarbonat ausfiel, und erwies sich hierdurch als Kohlendioxyd. Der braun gefärbte, teilweise krystallisierte Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das ausgeschiedene Benzaldazin wurde abfiltriert, ausgewaschen, auf dem Filter getrocknet und dann mit Äther aufgenommen. Das beim Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibende Benzaldazin wurde gewogen. Aus dem Filtrat vom Benzaldazin wurde das Wasser im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand erstarrte im Exsiccator über Kali zu einer braun gefärbten Masse eines salzsauren Salzes.

I. 1,0003 g gaben so, mit 4 ccm konz. Salzsäure im Rohr erhitzt, 0,5470 g Benzaldazin und 1,3578 g salzsaures Salz.

II. 0,5000 g gaben so, mit 2 ccm konz. Salzsäure im Rohr erhitzt, 0,2568 g Benzaldazin und 0,6344 g salzsaures Salz.

Das rohe salzsaure Salz wurde aus 20prozent. Salzsäure umkrystallisiert. Das gereinigte Produkt war immer noch gelblich gefärbt, in Wasser sehr leicht löslich und schmolz bei 251° unter Zersetzung. Das so erhaltene Salz konnte das Dihydrochlorid der p,p-Diaminodibenzylessigsäure sein und gab bei der Chlorbestimmung auch hierauf stimmende Zahlen.

0,1472 g gaben 0,1268 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_2N_2Cl_2$ (343,07):		Gefunden:
Cl	20,66	21,3 %

Das erhaltene salzsaure Salz wurde in Wasser gelöst und mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge geschüttelt. Dabei fiel schon in der Kälte ein krystalliner Körper aus, der sich beim Erwärmen auf dem Wasserbad noch vermehrte. Es wurde abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 250°. Die Substanz gab bei der Stickstoffbestimmung Werte, die auf Monobenzoyl-p,p-diaminodibenzylessigsäure hindeuten.

I. 0,1372 g gaben 7,3 ccm N bei 23° und 764 mm.
II. 0,1144 g „ 6,0 ccm N „ 20° „ 764 mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_3N_2$ (374,19):	Gefunden: I.	II.
N	7,49	7,55	7,51 %

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Die Umsetzungen der Sulfonazide

Von **Theodor Curtius**†

(Eingegangen am 4. Februar 1930)

Azide aromatischer Sulfonsäuren haben bereits vor längerer Zeit Curtius und Lorenzen[1]) aus den entsprechenden Hydraziden und salpetriger Säure dargestellt und auch schon damals gefunden, daß Sulfonazide beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Brom sich nicht unter Stickstoffentwicklung in der für Carbonsäureazide so charakteristischen Weise umlagern, sondern unverändert bleiben. Curtius und Rissom[2]) haben dann später bei der Einwirkung von Benzolsulfonazid auf Toluol die interessante Beobachtung gemacht, daß Sulfonazide beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auf höhere Temperatur zwar Stickstoff abspalten, aber dabei ohne Umlagerung mit dem angewandten Kohlenwasserstoff zu substituierten Sulfonamiden zusammentreten.

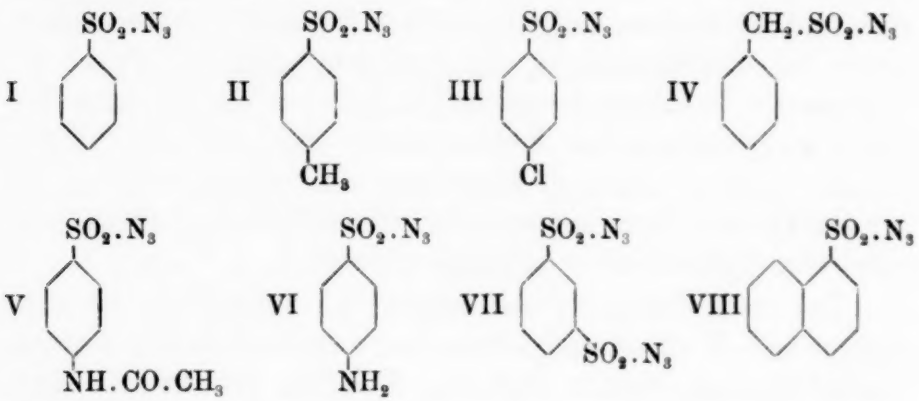
Die merkwürdigen Umsetzungen der Sulfonazide mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden daraufim hiesigen Institut von den Herren Bottler, Derlon, Ehrhart, Haas, Hasse, Jeremias, Klavehn, Kraemer, Meier, Raudenbusch, Schmidt, Stoll, Tüxen und Vorbach eingehend studiert und die Untersuchung dabei auch auf das Verhalten der Sulfonazide gegen aromatische Amine, Anilin, Mono- und Dimethylanilin, Pyridin und Chinolin, sowie endlich auf das gegen Malonester ausgedehnt. Teilgebiete, nämlich die Umsetzung des Benzylsulfonazids[3]) und Sulfurylazids[4]) mit aro-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **58**, 160 (1898).
[2]) Z. f. angew. Chem. **26**, III, 134 (1913); Ber. **55**, 1571, Anm. 2.
[3]) Curtius und Haas, dies. Journ. [2] **102**, 85 (1921).
[4]) Curtius und Schmidt, Ber. **55**, 1571 (1922).

matischen Kohlenwasserstoffen sowie die Einwirkung von Benzolsulfonazid, Benzylsulfonazid, p-Toluolsulfonazid, Acetylsulfanilsäureazid und Sulfanilsäureazid auf Malonester[1]) wurden bereits veröffentlicht, während die mit anderen Arylsulfonaziden erhaltenen Ergebnisse bisher nur in Referaten[2]) von Vorträgen verwertet wurden, die selbst nicht im Druck erschienen sind. Da in den angeführten Abhandlungen (vgl. Anm. 3 und 4 S. 303 und Anm. 1 S. 304) die wesentlichen theoretischen Betrachtungen bereits enthalten sind[3]), dürfte an dieser Stelle eine kurze Zusammenfassung genügen.

Insgesamt wurden nachstehende Arylsulfonazide in den Kreis der Untersuchung gezogen: Benzolsulfonazid (I), p-Toluolsulfonazid (II), p-Chlorbenzolsulfonazid (III), Benzylsulfonazid (IV), Acetylsulfanilsäureazid (V), Sulfanilsäureazid (VI), m-Benzoldisulfonazid (VII), α-Naphthalinsulfonazid (VIII), β-Naphthalinsulfonazid (IX), 1,5-Naphthalindisulfonazid (X) und β-Anthrachinonsulfonazid (XI).

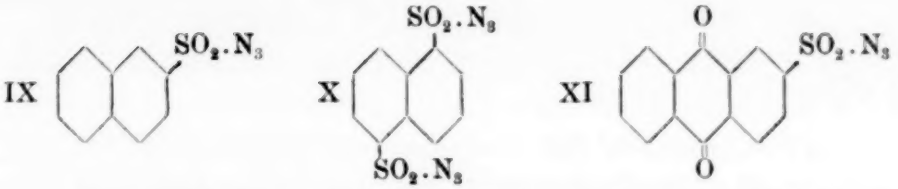


[1]) Curtius u. Ehrhart, dies. Journ. [2] **106**, 66 (1922); Curtius u. Klavehn, dies. Journ. [2] **112**, 65 (1925); Curtius u. Jeremias, ebenda S. 88; Curtius u. Stoll, ebenda S. 117.

[2]) Z. f. angew. Chem. **26**, III, 134 (1913); **27**, III, 213 (1914); **28**, III, 5 (1915); **30**, III, 532 (1917). Zusammenfassende Vorträge vor der Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin am 11. Mai 1918 über „Starre Säureazide" und am 6. März 1926 über „Die Reaktionen der starren und halbstarren Säureazide"; diese sind nicht im Druck erschienen.

[3]) Vgl. auch die nach dem Tode von Curtius von dessen Schüler und Mitarbeiter Bertho verfaßte zusammenfassende Abhandlung, „Die Reaktionen der starren Azide"; dies. Journ. [2] **120**, 89 (1928).

Darapsky.



Zur Gewinnung der Sulfonazide geht man statt von den Hydraziden, die ihrerseits nach Curtius und Lorenzen[1]) aus den Sulfonchloriden und Hydrazinhydrat erhalten werden, bedeutend einfacher direkt von den Chloriden aus und setzt diese nach der allgemeinen Darstellungsmethode für Azide von Forster und Fierz[2]) mit Natriumazid in alkoholisch-wäßriger Lösung um. Die Sulfonazide sind verglichen mit den Carbonaziden meist viel beständiger, weniger leicht verseifbar und mit Ausnahme des Sulfurylazids gefahrlos zu handhaben.

Beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zersetzen sie sich erst bei höherer Temperatur unter Abgabe eines Moleküls Stickstoff, dabei treten aber keine Umlagerungen ein, sondern die entstehenden Reste verhalten sich ausnahmlos „starr". Die Annahme von Radikalen als Zwischenprodukte chemischer Reaktionen hat bisher nur in wenigen Fällen zu befriedigenden Vorstellungen geführt, hier scheint sie indessen am Platze zu sein, da sie nicht nur die einfachste Erklärung für die beobachteten Erscheinungen liefert, sondern auch durch das analoge Verhalten echter Radikale gestützt wird.

Der aus dem Sulfonazid (XII) unter Stickstoffabspaltung entstehende starre Rest (XIII)

$$\text{XII}\quad R.SO_2.N_3 \xrightarrow{-N_2} \text{XIII}\quad R.SO_2.N\lessdot$$

übt auf das umgebende Medium eine äußerst aggressive Wirkung aus, auch wenn es sich dabei um einen aromatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel handelt. Bei vorsichtigem Arbeiten Verdünnung 1 : 10 bis 15) und langsamer Stickstoffentwicklung lagert sich so der Rest (XIII) an ein Molekül Lösungsmittel in der Weise an, daß ein substituiertes Sulfonamid, mit Benzol z. B. ein Sulfonanilid (XIV), entsteht:

[1]) Dies. Journ. [2] **58**, 160 (1898).

[2]) Journ. Chem. Soc. **93**, 72, 669, 1070, 1174, 1859, 1865 (1908) und folgende Jahrgänge.

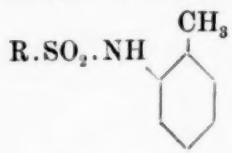
XIII $R.SO_2.N\lessdot + C_6H_6 \longrightarrow$ XIV $R.SO_2.NH.C_6H_5$

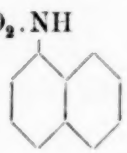
Dieser Vorgang ist der Anlagerung von Triphenylmethyl an p-Xylol[1]) vergleichbar:

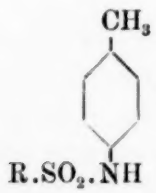
$$2(C_6H_5)_3C + C_6H_4(CH_3)_2 = (C_6H_5)_3CH + (C_6H_5)_3C.C_6H_3(CH_3)_2$$

Die so entstehenden substituierten Sulfonamide sind sehr beständige Verbindungen, die mit Alkalien ohne Zersetzung geschmolzen werden können, mit Säuren aber verhältnismäßig leicht zu Sulfosäuren und Aminen aufgespalten werden. Die Reaktion stellt also letzthin auch eine direkte Einführung der Aminogruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe dar und kann unter Umständen zur Gewinnung primärer aromatischer Amine Verwendung finden, die auf anderem Wege nicht zugänglich sind.

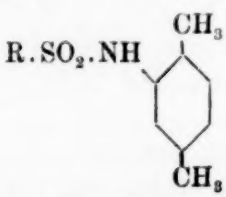
Die Anlagerung des starren Restes (XIII) erfolgt immer an den Kern, die Seitenketten bleiben unbeteiligt, können aber zur gleichzeitigen Bildung von Isomeren Veranlassung geben. Bei der Einwirkung von Sulfonaziden auf Toluol bzw. Naphthalin bilden sich mit Vorliebe die Ortho- bzw. α-Verbindungen (XV), die Para- bzw. β-Verbindungen (XVI) treten zurück und überwiegen nur in seltenen Fällen. Meta-Derivate wurden niemals aufgefunden. p-Chlorbenzolsulfonazid, das besonders glatt reagiert, gibt mit Toluol bzw. Naphthalin sogar ausschließlich die entsprechende o- bzw. α-Verbindung (XV). Mit p-Xylol ist natürlich, wie beim Benzol selbst, nur ein Anlagerungskörper (XVII) möglich.

XV 

bzw. 

XVI 

bzw.

XVII 

[1]) Wieland u. Müller, Ann. Chem. **401**, 233 (1913).

Bei der Einwirkung von Sulfonaziden auf primäre und sekundäre aromatische Amine, Anilin, Mono- und Dimethylanilin sowie Diphenylamin, zeigte sich die bemerkenswerte Tatsache, daß der starre Rest sich niemals Wasserstoff aus der Aminogruppe, sondern stets aus dem Kern holt; Hydrazinabkömmlinge konnten dementsprechend in keinem Falle gefaßt oder auch nur in Spuren nachgewiesen werden. Der Rest (XIII) lagert sich im allgemeinen wieder gleichzeitig in o- und p-Stellung zum Stickstoff an. Mit Anilin entsteht so ein Arylsulfonaminoanilin oder Arylsulfonphenylendiamin (XVIII), das bei der Hydrolyse in die entsprechende Sulfonsäure und o- bzw. p-Phenylendiamin zerfällt.

XIII $R.SO_2.N\lessdot$ + $C_6H_5.NH_2$ ⟶ XVIII $R.SO_2.NH.C_6H_4.NH_2$

Mono- und Dimethylanilin sowie Diphenylamin liefern die entsprechenden Methyl-, Dimethyl- und Phenylderivate (XIX, XX und XXI). In gleicher Weise erhält man mit dem tertiären Pyridin Arylsulfonaminopyridine (XXII); der so aus β-Naphthalinsulfonazid entstehende Anlagerungskörper liefert bei der Spaltung neben der Sulfonsäure α-Aminopyridin, in anderen Fällen scheint der starre Rest in die β- oder γ-Stellung des Pyridins einzugreifen.

XIX $R.SO_2.NH.C_6H_4.NH.CH_3$ XX $R.SO_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$

XXI $R.SO_2.NH.C_6H_4.NH.C_6H_5$ XXII $R.SO_2.NH.C_5H_4N$

Daneben tritt aber stets noch eine zweite Reaktion ein, die auch bei der Einwirkung von Sulfonaziden auf aromatische Kohlenwasserstoffe besonders dann beobachtet wird, wenn die Zersetzung und Stickstoffentwicklung infolge größerer Konzentration und höherer Temperatur sehr stürmisch verläuft. Der ungesättigte starre Rest (XIII) entreißt dabei dem Kohlenwasserstoff zwei Wasserstoffatome unter Bildung eines Sulfonamids (XXIII). Diese Reaktion entspricht der schon vor längerer Zeit von Curtius und Darapsky[1]) beobachteten Bildung von Benzylamin aus Benzylazid unter dem Einfluß von starken Mineralsäuren; die beiden erforderlichen Wasserstoffatome werden hierbei von einem Molekül Wasser ge-

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 428 (1901).

liefert, dessen Sauerstoff zugleich oxydierende Nebenwirkungen ausübt.[1])

XIII $R.SO_2.N\lessdot + 2H \longrightarrow$ XXIII $R.SO_2.NH_2$

$$C_6H_5.CH_2.N_3 \xrightarrow[-N_2]{} C_6H_5.CH_2.N\lessdot \xrightarrow{+2H} C_6H_5.CH_2.NH_2$$

Welche Verbindung aber in unserem Falle neben dem Sulfonazid (XXIII) als „Antikörper" aus dem Kohlenwasserstoff selbst entsteht, ließ sich nicht klar ermitteln; offenbar tritt tiefgreifende Zersetzung ein, indem stets reichliche Mengen dunkler, harziger, nicht näher charakterisierbarer Substanzen erhalten werden. Derivate des Diphenyls, an die man analog der pyrogenen Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus zwei Mol. Benzol unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen zuerst denken könnte, wurden nicht aufgefunden.

Mit Monomethylanilin bzw. mit Dimethylanilin entsteht als weiteres Produkt p, p'-Dimethyldiaminodiphenylmethan (XXIV) bzw. p, p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan (XXV). Letzteres wurde von Michler und Meyer[2]) auch aus Benzolsulfonchlorid und Dimethylanilin erhalten. Vielleicht oxydiert dabei die Sulfongruppe eine Methylgruppe des Dimethylanilins, welche ihrerseits das erforderliche Methankohlenstoffatom liefert. Diese Auffassung findet eine gute Stütze in der gleichzeitigen Entstehung eines Reduktionsproduktes, das wenigstens in einem Falle beim β-Naphthalinsulfonazid im β-Dinaphthyldisulfid (XXVI) isoliert werden konnte.

XXIV $CH_3.NH.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NH.CH_3$

XXV $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$

XXVI $C_{10}H_7.S.S.C_{10}H_7$

Anilin reagiert mit Sulfonaziden (XII) endlich auch unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff und Bildung desselben Sulfonanilids (XIV), das nach S. 305) aus dem starren Rest (XIII) durch Anlagerung von Benzol erhalten wird.

XII $R.SO_2.N_3 + NH_2.C_6H_5 \xrightarrow[-N_3H]{}$ XIV $R.SO_2.NH.C_6H_5$

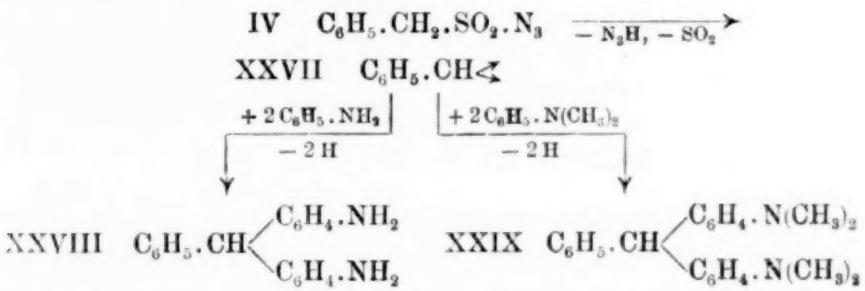
Durch Verseifung kann dabei auch sulfonsaures Anilin entstehen; das dazu nötige Wasser wird vermutlich von Neben-

[1]) Curtius, Ber. **45**, 1060 Anm. 4 (1912).

[2]) Ber. **12**, 1791 (1879).

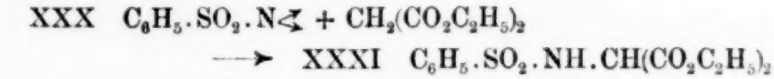
reaktionen geliefert, für die auch das Auftreten von Schwefeldioxyd, wenn auch nur in geringer Menge, spricht. Der so gleichzeitig gebildete Stickstoffwasserstoff zerfällt bei der hohen Temperatur, wie auch in anderen Fällen[1]), in Ammoniumazid und Stickstoff.

Einen besonderen Verlauf nimmt die Umsetzung des Benzylsulfonazids (IV), in dem die Phenyl- und die Azidogruppe durch einen Methylenrest voneinander getrennt sind, mit Anilin und Dimethylanilin. Unter intramolekularem gleichzeitigem Austritt von Stickstoffwasserstoff und Schwefeldioxyd entsteht ein ungesättigter, stickstofffreier Rest (XXVII), der sich sofort weiter mit zwei Mol. Anilin bzw. Dimethylanilin zu p,p'-Diaminotriphenylmethan (XXVIII) bzw. Leukomalachitgrün (XXIX) unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen kondensiert.[2])



Die Einwirkung von Sulfonaziden auf Chinolin, Nitrobenzol und Benzaldehyd ergab unter Stickstoffentwicklung und starker Verharzung als einzig faßbares Produkt wieder nur ein Sulfonamid (XXIII).

Um so interessanter verlief die Umsetzung von Sulfonaziden mit Malonester. Aus Benzolsulfonazid (I) sollte man unter Stickstoffentwicklung und Anlagerung des starren Restes (XXX) an Malonester die Bildung von Benzolsulfonaminomalonester (XXXI) erwarten.



Eine solche tritt aber bei gewöhnlichem Druck nur in ganz geringem Umfange ein, beim Erhitzen unter vermindertem Druck

[1]) Vgl. Bertho, Ber. **59**, 590 (1926).
[2]) Vgl. Curtius u. Haas, dies. Journ. [2] **102**, 93 (1921).

dagegen wird, wie Curtius und Ehrhart[1]) fanden, die Azidogruppe ohne Stickstoffentwicklung aufgerollt und vereinigt sich mit dem Malonester zu einem Triazolderivat. Bei den anderen untersuchten Sulfonaziden[2]) erfolgt die analoge Kondensation nur in Gegenwart von Natriumäthylat oder verdünnter Natronlauge, während mit Monoalkylmalonestern die Reaktion überhaupt ausbleibt. Man erhält so das Natriumsalz eines 1-Arylsulfon-4-carbonsäureester-5-oxytriazols, das beim Ansäuern zuerst das freie Oxytriazol (XXXII) liefert; dieses lagert sich dann in das 5-Triazolon (XXXIII) bzw. die isomere Diazoverbindung (XXXIV) um.

$$R.SO_2.N_3 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\longrightarrow \text{XXXII}\quad R.SO_2.N\begin{cases} N{=}{=}N \\ C(OH){=}C.CO_2C_2H_5 \end{cases}$$

$$\longrightarrow \text{XXXIII}\quad R.SO_2.N\begin{cases} N{=}{=}N \\ CO{-}{-}CH.CO_2C_2H_5 \end{cases}$$

$$\longrightarrow \text{XXXIV}\quad R.SO_2.NH.CO.\overset{N{=}N}{\overset{\diagdown\ \diagup}{C}}.CO_2C_2H_5$$

Die Reaktion entspricht ganz der von Dimroth[3]) in seinen schönen Untersuchungen eingehend studierten Einwirkung von Diazobenzolimid oder Phenylazid auf Natriummalonsäureester.

Der so nach dem obigen entstehende Arylsulfonaminodiazomalonester (XXXIV) liefert mit Ammoniak analog der Bildung des Ammoniumsalzes des 5-Oxytriazolacetamids aus Diazoacetylglycinester nach Curtius und Thompson[4]) wohl unter Zwischenbildung des entsprechenden Amids (XXXV) das Ammoniumsalz eines 4-Arylsulfonamidocarbon-5-oxytriazols (XXXVI). Mit Hydrazin dürfte in ähnlicher Weise zunächst das zugehörige Hydrazid (XXXVII) entstehen, das sodann in das Bis-Diammoniumsalz eines 1-Amino-4-arylsulfonamidocarbon-5-oxytriazols (XXXVIII) über-

---

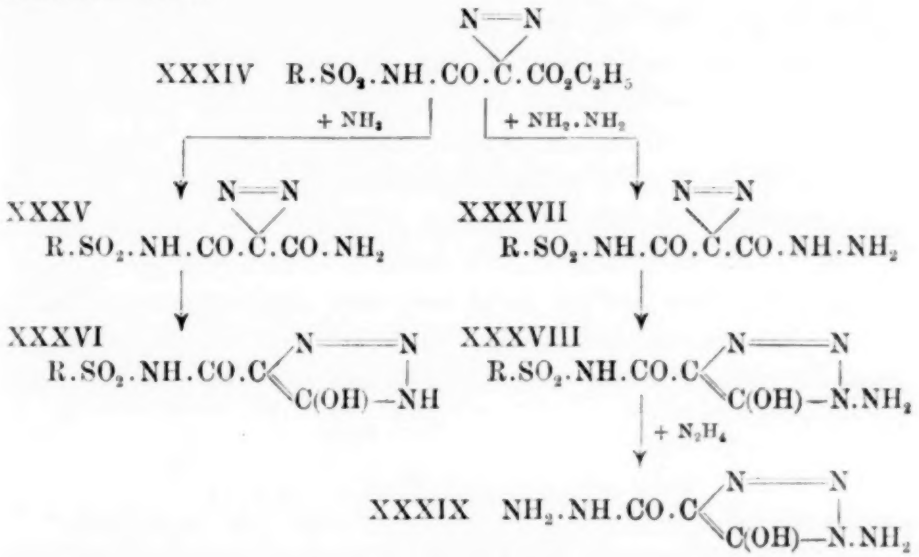
[1]) Dies. Journ. [2] **106**, 66 (1922).

[2]) Curtius u. Klavehn, dies. Journ. [2] **112**, 66 (1925); Curtius u. Jeremias, ebenda S. 88; vgl. auch die folgenden Abhandlungen.

[3]) Ann. Chem. **325**, 1 (1902); **338**, 143 (1905); **364**, 183 (1909); **373**, 352 (1910); **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913).

[4]) Ber. **39**, 4139 (1906).

geht; in letzterem wird endlich bei energischer Einwirkung von Hydrazin unter Druck der Arylsulfonamid- durch den Hydrazinrest verdrängt, so daß als Endprodukt neben dem betreffenden Arylsulfonamid — die Reaktion wurde sowohl mit α- als auch mit β-Naphthalinsulfonazid durchgeführt — ein- und dieselbe Verbindung, nämlich das Diammoniumsalz des 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazols (XXXIX) erhalten wird.



In den anschließenden acht Abhandlungen sind nunmehr alle Versuche mit den einzelnen Arylsulfonaziden beschrieben, soweit diese bisher noch nicht veröffentlicht wurden.

I. Umsetzungen des Benzolsulfonazids

Von **Theodor Curtius**† und **Johannes Rissom**

Bei der experimentellen Durchführung wurden wir von Herrn Kraemer unterstützt, dem wir auch an dieser Stelle für seine Mitwirkung bestens danken.

Benzol-sulfon-azid, $C_6H_5.SO_2.N_3$

Die Darstellung aus dem Hydrazid haben schon vor längerer Zeit Curtius und Lorenzen[1]) beschrieben. Einfacher läßt

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 174 (1898).

sich das Azid aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Natriumazid in wäßrig-alkoholischer Lösung folgendermaßen gewinnen:

10 g Natriumazid werden in wenig Wasser gelöst, mit der doppelten Menge Alkohol versetzt und 20 g Benzolsulfonchlorid verdünnt mit 10 g Alkohol hinzugegeben. Unter Ausscheidung von Natriumchlorid tritt Erwärmung ein, und nach dem Abkühlen fällt ein Teil des gebildeten Benzolsulfonazids als helles Öl aus, das sich auf Zusatz von Wasser noch vermehrt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird das Öl über Natriumsulfat getrocknet. Die Ausbeute beträgt gegen 80%; sie wird durch Ausäthern nicht erhöht. Bei der Destillation auch im Vakuum tritt völlige Zersetzung ein, dagegen läßt sich das Azid mit Wasserdampf, besser noch mit überhitztem Dampf von ca. 160°, unverändert übertreiben. Das übergegangene Öl ist dann zunächst farblos, färbt sich aber nach längerem Stehen gelb. Bei einem sehr lange aufbewahrten Präparat wurde auch die Abscheidung einiger Krystalle von Benzolsulfonamid beobachtet.

Benzolsulfonazid und Benzol

Beim Kochen am Rückflußkühler trat keine Reaktion ein. 3,5 g Benzolsulfonazid wurden darum mit 10 g reinem Benzol im Rohr 8 Stunden auf 105° erhitzt. Beim Öffnen war starker Druck vorhanden. Der Rohrinhalt wurde im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei 4,5 g eines gelbbraunen Produktes zurückblieben. Durch Kochen mit Äther ließ sich daraus das entstandene Benzolsulfonanilid ausziehen; zurück blieb nur wenig braunes Harz, das freie Benzolsulfonsäure enthielt und darum stark sauer reagierte. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich Benzolsulfonanilid in Nadeln ab, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinweiß wurden und den angegebenen Schmelzpunkt 110°[1]) besaßen.

0,2833 g gaben 15,4 ccm N bei 14° und 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2NS$ (233,15):		Gefunden:
N	6,0	6,32%

[1]) Brugnatelli, dies. Journ. [2] **47**, 368 (1893).

Benzolsulfonazid und Toluol

18,3 g reines Benzolsulfonazid, gelöst in 200 g trocknem Toluol, gaben beim Kochen langsame Gasentwicklung, die erst nach etwa 50 Stunden beendet war. Erhalten wurden in 2 Versuchen 2600 und 2650 ccm; berechnet 2400 ccm Stickstoff. Man bekommt also mehr Gas, als der Theorie entspricht. Das Toluol wurde sodann zunächst im Vakuum abdestilliert und die letzten Reste mit Wasserdampf entfernt. Der dunkelbraune Rückstand war in Natronlauge löslich und fiel beim Ansäuern in etwas reinerer Form wieder aus. Die Ausbeute betrug 12 g oder ungefähr 50% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt von anfänglich 85° bis auf 110—112°, wo er konstant blieb Die Analyse ergab auf Benzolsulfontoluidid stimmende Zahlen.

0,2206 g gaben 11,7 ccm N bei 20° und 749 mm.
0,1922 g „ 0,1845 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NS$ (247,18):		Gefunden:
N	5,67	5,95 %
S	12,97	13,15 „

Da keines der drei bekannten Benzolsulfontoluidide obigen Schmelzpunkt zeigt, lag offenbar ein Gemisch von Isomeren vor.

Als der gleiche Versuch in geringerer Verdünnung ausgeführt wurde, bildeten sich erhebliche Mengen Benzolsulfonamid als Nebenprodukt, das mit heißem Wasser herausgelöst werden konnte und durch den Mischschmelzpunkt (153°) identifiziert wurde.

Da die Trennung des erhaltenen Gemisches der isomeren Benzolsulfontoluidide durch Krystallisation Schwierigkeiten machte, wurde das Produkt gespalten. 3 g des Gemisches wurden darum mit 6 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr 8 Stunden lang auf 110° erhitzt. Beim Öffnen zeigte das Rohr keinen Druck. Der Rohrinhalt, eine braune Flüssigkeit mit ausgeschiedenen Krystallen, wurde auf dem Wasserbad völlig eingedampft, der trockne krystallinische Rückstand der benzolsulfonsauren Toluidine in wenig heißem Wasser gelöst und mit Natronlauge übersättigt. Das abgeschiedene basische Öl wurde mit Äther ausgezogen, die Lösung über Natrium-

sulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit 150 ccm Wasser und Abstumpfen der Säure mit Natriumkarbonat wurde heiß filtriert. Beim Erkalten schied sich eine Acetylverbindung in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 148° ab. Aus dem Filtrat wurden durch Einengen nochmals zwei Krystallisationen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten. Die gesamte Menge (0,55 g) wurde nunmehr aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 152° stieg. Diese Substanz ist das bekannte Acetyl-p-toluidid; es ist in Wasser schwer löslich und wurde durch Analyse und Mischschmelzpunkt identifiziert.

0,1474 g gaben 12,1 ccm N bei 16° und 747 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}ON$ (149,1):		Gefunden:
N	9,4	9,37%

Aus dem wäßrigen Filtrat der letzten Krystallisation der p-Verbindung schieden sich bei weiterem Einengen reichliche Mengen großer Nadeln ab, die bei 108° schmolzen. Die Mutterlauge gab beim Eindampfen noch eine zweite und dritte Krystallisation der gleichen Substanz. Durch Umkrystallisieren der Gesamtmenge (1,2 g) stieg der Schmelzpunkt auf 110° und blieb dann unverändert. Diese in Wasser leicht lösliche Substanz ist das Acetyl-o-toluidid.

0,0880 g gaben 7,4 ccm N bei 16° und 747 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}ON$ (149,1):		Gefunden:
N	9,4	9,59%

Das Mengenverhältnis der beiden isomeren Acetyltoluidide ist ungefähr ein Teil p- auf 2,4 Teile o-Verbindung. Da letztere in Wasser leicht löslich ist, ist ihre wirkliche Menge sicher höher einzuschätzen.

Die beiden Acetyltoluidide wurden darauf in etwas größeren Mengen dargestellt, jede für sich durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure am Rückflußkühler verseift, die salzsaure Lösung mit Natronlauge übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther nach dem Trocknen über Natriumsulfat verdunstet. Siedepunkt des so erhaltenen o-Toluidins 196,5° und des p-Toluidins 198°; letzteres erstarrte zu Krystallen vom

Schmp. 45°. Auch nach halbjährigem Aufbewahren hatten sich die beiden Verbindungen nicht gefärbt.

Benzolsulfonazid und Monomethylanilin

9 g Benzolsulfonazid wurden mit 500 g reinem Monomethylanilin 40 Stunden gekocht; dabei entwichen 1400 ccm Gas, berechnet 1200 ccm Stickstoff. Die Hauptmenge des Methylanilins wurde sodann im Vakuum abdestilliert und der Rest mit Wasserdampf abgeblasen. Durch zweimaliges Auskochen des blauvioletten, öligen Rückstandes mit je 60 ccm Wasser ließen sich 4,3 g Benzolsulfonamid vom Schmp. 138° herauslösen, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle auf 153° stieg.

0,1398 g gaben 11,2 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_2NS$ (157,14):		Gefunden:
N	8,91	9,09%

Der Rest löste sich zum Teil in warmer Natronlauge; nach dem Filtrieren und Einengen schied sich bei vorsichtiger Neutralisation mit Essigsäure eine klebrige Masse aus, die beim Umlösen aus Benzol zuerst noch eine weitere Menge Benzolsulfonamid und dann 0,8 g eines rotbraunen Öls lieferte, das nach langem Stehen im Vakuum bei tiefer Temperatur wachsartig erstarrte. Die Analyse des Rohprodukts gab auf das erwartete Additionsprodukt, ein Benzolsulfonmethylphenylendiamin,

$$C_6H_5 . SO_2 . NH . C_6H_4 . NH . CH_3,$$

annähernd stimmende Zahlen.

0,1740 g gaben 15,5 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ (262,2):		Gefunden:
N	10,68	10,13%

Daß dieser Körper wirklich obige Konstitution besitzt, zeigt die Analyse des Pikrats, das sich beim Versetzen der salzsauern Lösung mit Natriumpikrat als dicker, dunkelgelber Niederschlag ausschied. Es wurde aus mehreren Versuchen gesammelt, wobei jeweils 9 g Azid 2,7 g Pikrat lieferten. Grünstichig gelbe Tafeln, die sich leicht in Alkohol, etwas weniger leicht in Wasser lösen. Der Schmp. blieb nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser bei 151—152°

konstant. Das Salz enthält nach der Analyse auf 1 Mol. Base 1 Mol. Pikrinsäure.

I. 0,2018 g gaben 0,3409 g CO_2 und 0,0529 g H_2O.
0,1506 g „ 18,3 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,2140 g „ 0,1064 g $BaSO_4$.
II. 0,1912 g „ 0,3270 g CO_2 und 0,0561 g H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}O_9N_5S$ (491,25):	Gefunden: I.	II.
C	46,41	46,07	46,70 %
H	3,49	2,93	3,29 „
N	14,26	13,29	—
S	6,52	6,83	—

In die schwefelsaure Lösung des beim Ausziehen mit Natronlauge hinterbliebenen Rückstands wurden unter Eiskühlung nitrose Gase eingeleitet, wobei eine flockig-zähe Masse ausfiel. Sie wurde in Alkohol gelöst, beim Einengen schieden sich zunächst ziemlich viel Harz, dann aber schöne, blättrige, gelbe Krystalle ab, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus 70prozent. Alkohol bei 96—97° konstant wurde. Die erhaltene Nitrosoverbindung zeigte sehr schön die Liebermannsche Reaktion und keinerlei basische Eigenschaften. Unlöslich in Wasser, kaum in Äther und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol. Beim Stehen an der Luft färben sich die gelben Blättchen allmählich bräunlich. Aus 54 g Benzolsulfonazid wurden so in 6 Versuchen 2 g Nitrosoverbindung erhalten. Die Analyse ergab auf p, p'-Dinitrosodimethyldiaminodiphenylmethan,

$$CH_3 . N(NO) . C_6H_4 . CH_2 . C_6H_4 . N(NO) . CH_3,$$

stimmende Zahlen; die Substanz wurde auf anderem Wege bereits von v. Braun[1]) dargestellt, der den Schmp. 97—98° fand.

I. 0,1074 g gaben 0,2492 g CO_2 und 0,0587 g H_2O.
0,0912 g „ 16,5 ccm N bei 17° und 735 mm.
II. 0,1994 g „ 35,5 ccm N bei 17° und 735 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2N_4$ (284,17):	Gefunden: I.	II.
C	63,34	63,28	— %
H	5,68	6,02	— „
N	19,72	20,21	19,88 „

[1]) Ber. 37, 2675 (1904); 41, 2148 (1908).

Benzolsulfonazid und Dimethylanilin

15 g Benzolsulfonazid wurden mit 200 g Dimethylanilin bis zur Beendigung der Gasentwicklung (2 Tage) auf 140° erwärmt, wobei 2000 ccm Stickstoff, also die berechnete Menge, aufgefangen wurden. Das gebildete Benzolsulfonamid schied sich beim Erkalten größtenteils aus, der Rest nach dem Einengen im Vakuum und vollständigen Entfernen des Dimethylanilins mittels Wasserdampf. Die Gesamtmenge betrug 7 g.

Nach dem Verdünnen des öligen Reaktionsproduktes mit Äther wurde die Lösung mit Natronlauge ausgeschüttelt, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand erstarrte auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol krystallinisch und schmolz nach dem Umlösen aus Alkohol bei 90°. Erhalten: 9 g. Dieser Körper, auf den weiter unten näher eingegangen wird, war schwefelfrei. Die gesuchte Anlagerungsverbindung, ein Benzolsulfonaminodimethylanilin,

$$C_6H_5 . SO_2 . NH . C_6H_4 . N(CH_3)_2,$$

fand sich in der natronalkalischen Lösung, aus der sie beim genauen Neutralisieren zunächst harzig ausfiel. Durch Umkrystallisieren aus Äther unter Zusatz von etwas Tierkohle wurde die Verbindung weiß erhalten vom Schmp. 83°. Die Ausbeute betrug 5 g.

0,1944 g gaben 0,4316 g CO_2 und 0,0986 g H_2O.
0,1735 g „ 15,4 ccm N bei 17° und 755 mm.
0,1055 g „ 0,0877 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_2N_2S$ (276,20):		Gefunden:
C	60,86	60,55 %
H	5,79	5,67 „
N	10,20	10,05 „
S	11,59	11,42 „

Zur näheren Charakterisierung wurde die Substanz durch konz. Salzsäure im Rohr gespalten. 3 g wurden in der Bombe 8 Stunden auf 150° erhitzt. Eine Probe des Rohrinhalts gab nunmehr mit Schwefelwasserstoff und Eisenchloridlösung die Methylenblaureaktion, womit die Anwesenheit von p-Aminodimethylanilin erwiesen war. Die Gesamtmenge wurde darauf mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit einigen Tropfen Benzoylchlorid geschüttelt und das abgeschiedene Produkt

(3 g) abgesaugt. Nach mehrmaligen Anreiben mit kaltem Alkohol hinterblieben 1,4 g Benzoyl-p-aminodimethylanilin[1]) vom Schmp. 228° Die alkoholischen Filtrate hinterließen beim Eindunsten nur ein zähes, helles Öl, das nicht krystallisierte. Es wurde mit konz. Salzsäure gekocht, die ausgeschiedene Benzoesäure abfiltriert und das Filtrat eingeengt. Der Rückstand erstarrte zu Krystallen vom Schmp. 189° und zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung des o-Aminodimethylanilindihydrochlorids. Pinnow[2]) fand für das auf anderem Wege dargestellte Salz einen Schmelzpunkt von 184—186° unter Zersetzung. Ausbeute 0,2 g.

0,1664 g gaben 19,6 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_8H_{14}N_2Cl_2$ (209,02):		Gefunden:
N	13,39	13,27%

Die aus dem Hydrochlorid mit Natronlauge abgeschiedene Base gab mit Eisenchlorid die von Bamberger und Tschirner[3]) näher beschriebenen charakteristischen Färbungen.

Das Mengenverhältnis von p- und o-Verbindung ergibt sich aus den erhaltenen Ausbeuten unter Berücksichtigung der größeren Verluste bei der Isolierung des o-Aminodimethylanilins zu ungefähr 2 : 1.

Das obenerwähnte schwefelfreie Reaktionsprodukt erwies sich durch Analyse und Eigenschaften als das bekannte p, p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan,

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

I. 0,1874 g gaben 0,5504 g CO_2 und 0,1459 g H_2O.
2,911 mg „ 0,284 ccm N bei 20° und 752 mm.
II. 0,1405 g „ 0,4145 g CO_2 und 0,1071 g H_2O.
4,887 mg „ 0,479 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$ (254,18):		Gefunden: I.	II.
C	80,3	80,1	80,46%
H	8,66	8,71	8,53 „
N	11,02	11,25	11,11 „

[1]) Börnstein, Ber. 29, 1482 (1896).
[2]) Ber. 32, 1668 (1899).
[3]) Ber. 32, 1905 (1899).

Zur weiteren Charakterisierung wurde das erhaltene Tetramethyldiaminodiphenylmethan mit salpetriger Säure[1]) behandelt: 2 g wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 1,5 g Natriumnitrit versetzt. Die gelbe Ausscheidung lieferte, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 163°. Diese erwiesen sich als p-Nitrodimethylanilin.

0,1287 g gaben 19,0 ccm N bei 14° und 757 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$ (166,09):		Gefunden:
N	16,9	17,2 %

Aus der alkoholischen Mutterlauge fiel auf Zusatz von Sodalösung ein anderer Körper aus, der, aus Methylalkohol umkrystallisiert, rötliche Nadeln vom Schmp. 123° bildete und bei der Analyse auf o,o'-Dinitrotetramethyldiaminodiphenylmethan stimmende Zahlen lieferte.

0,1360 g gaben 18,8 ccm N bei 14° und 760 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{20}O_4N_4$ (344,19):		Gefunden:
N	16,28	16,18 %

Benzolsulfonazid und Diphenylamin

Bei zweitägigem Erhitzen von 10 g Benzolsulfonazid in 150 g Diphenylamin auf 140° entstanden 1200 ccm Gas. Durch Auskochen des Reaktionsgemisches mit Wasser wurden nur 0,5 g Benzolsulfonamid gewonnen. Das Anlagerungsprodukt, ein Benzolsulfonaminodiphenylamin,

$$C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.NH.C_6H_5,$$

ließ sich durch Kochen mit Natronlauge extrahieren; es wurde aus der alkalischen Lösung mit Säuren wieder ausgefällt und aus Ligroin bzw. verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nädelchen vom Schmp. 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Ligroin und unlöslich in Wasser. Von Laugen oder Sodalösung wird die Substanz aufgenommen und mit Säuren unverändert wieder abgeschieden.

0,1317 g gaben 0,3226 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.
0,1699 g „ 13,2 ccm N bei 17° und 759 mm.

---

[1]) Vgl. dazu Pinnow, Ber. 27, 3161 (1894).

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_2N_2S$ (324,20):		Gefunden:
C	66,66	66,80 %
H	4,9	4,8 „
N	8,64	8,96 „

Zur Spaltung wurden 2 g im Rohr mit konz. Salzsäure 8 Stunden lang auf 110° erhitzt. Der tiefblaue Rohrinhalt wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Harz, das beim Anreiben mit konz. Salzsäure krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt, schmolz das erhaltene salzsaure Aminodiphenylamin,

$$HCl, NH_2.C_6H_4.NH.C_6H_5,$$

bei 190—195°. Ob ein Gemisch von Isomeren vorliegt, wurde nicht näher untersucht.

0,1825 g gaben 20,4 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{13}N_2Cl$ (220,56):		Gefunden:
N	12,72	12,77 %

Als zweites Spaltungsstück wurde Benzolsulfonsäure herausgearbeitet und durch Überführung in ihr Chlorid und Amid sichergestellt.

Benzolsulfonazid und Pyridin

15 g Benzolsulfonazid, in 500 g trockenem Pyridin gelöst, lieferten bei mehrtägigem Kochen am Rückflußkühler 1800 ccm Gas, also etwa die berechnete Menge. Nach dem Abdestillieren des Pyridins im Vakuum wurde der harzige Rückstand mit Natronlauge versetzt, worin er völlig löslich war, die alkalische Lösung mit Tierkohle gekocht und neutralisiert. Dabei fiel ein Teil des Reaktionsproduktes aus, der Rest ließ sich nach völligem Eindampfen durch Aufnehmen des Rückstandes mit Alkohol und Fällen mit Äther gewinnen. Zum Umkrystallisieren ist Alkohol am besten geeignet. Die Gesamtausbeute betrug 9 g. Schmp. 152°. Die Substanz stellt das erwartete Anlagerungsprodukt dar, ein Benzolsulfonaminopyridin,

$$C_6H_5.SO_2.NH.C_5H_4N.$$

0,1895 g gaben 0,3907 g CO_2 und 0,0747 g H_2O.
0,2176 g „ 23,2 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_2N_2S$ (234,15):		Gefunden:
C	56,4	56,2 %
H	4,3	4,4 „
N	11,96	12,05 „

Beim Eindampfen des Körpers mit konz. Salzsäure hinterblieb das Hydrochlorid, das durch Lösen in Alkohol und Zusatz von trockenem Äther bis zur Trübung beim Stehen in Blättchen vom Schmp. 202° krystallisierte.

0,1825 g gaben 0,0986 g AgCl.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_2ClS$ (270,61):		Gefunden:
Cl	13,1	13,36 %

Zur Spaltung wurde das Benzolsulfonaminopyridin im Rohr mit konz. Salzsäure auf 150° erhitzt. Der Rohrinhalt hinterließ beim Eindampfen einen weißen, krystallinischen Rückstand von benzolsulfonsaurem Aminopyridin vom Schmp. 115°,

$$C_6H_5.SO_3H,\ NH_2.C_5H_4N.$$

0,1564 g gaben 14,9 ccm N bei 16° und 753 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_2S$ (252,16):		Gefunden:
N	11,1	10,96 %

Das erhaltene Salz wurde mit Natronlauge zerlegt und das freie Aminopyridin mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat gab mit Quecksilberchloridlösung einen weißen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 194° schmolz und bei der Analyse folgende Werte lieferte:

0,0231 g gaben 1,6 ccm N bei 19° und 736 mm.

Berechnet für $C_5H_6N_2$, HgCl (329,51):		Gefunden:
N	7,67	7,84 %

Welches der drei isomeren Aminopyridine vorlag, wurde nicht näher untersucht. Bisweilen wurde beim Verkochen von Benzolsulfonazid mit Pyridin auch etwas Benzolsulfonamid als Nebenprodukt gefaßt.

Benzolsulfonazid und Nitrobenzol bzw. Benzaldehyd

Diese Versuche boten kein besonderes Interesse, da außer Benzolsulfonamid, beim Erhitzen mit dem Aldehyd, auch Benzoesäure infolge starker Verharzung keine weiteren einheitlichen Substanzen isoliert werden konnten. Vielleicht kann

indessen beim Arbeiten in größerer Verdünnung (angewandt wurden etwa 7 prozent. Lösungen) ein normaler Reaktionsverlauf erzielt werden. Allgemein wurde ja die Erfahrung gemacht, daß mit zunehmender Verdünnung die Bildung der Anlagerungsprodukte begünstigt wird.

Benzolsulfonazid und Malonester

Bei Wasserbadtemperatur greift Benzolsulfonazid Malonester nicht an. 5 g Benzolsulfonazid wurden darum mit 50 g Malonsäurediäthylester im Ölbade auf 140—145° erwärmt, wobei sich 630 ccm Stickstoff (berechnet 650 ccm) abspalteten. Aus der braungefärbten Flüssigkeit wurde der Malonester unter vermindertem Druck abdestilliert und die letzten Reste mittels Wasserdampf entfernt. Der Rückstand wurde mehrmals mit viel Äther ausgeschüttelt. Dabei hinterblieb, an den Wänden des Kolbens haftend, in geringer Menge ein schmieriger, brauner Körper, der in Alkohol löslich war und sich beim Abdampfen lackartig wieder abschied. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge fiel er beim Neutralisieren mit Salzsäure schmierig aus, löste sich aber im Überschuß der Säure wieder auf. Diese Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Die ätherischen Auszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein öliges, braunes Produkt, in das ein krystalliner Körper eingebettet war. Beim Ausziehen mit Benzol löste sich die ölige Masse auf unter Hinterlassung eines farblosen, krystallinen Rückstandes von Benzolsulfonamid, das nach einmaligem Umkrystallisieren den angegebenen Schmp. 155° zeigte.

0,2106 g gaben 17,2 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_2NS$ (157,16):		Gefunden:
N	8,92	9,20 %

Die Benzollösung gab beim Abdampfen erneut Krystalle, die mit etwas Öl durchsetzt waren. Die Krystalle schmolzen, auf Ton abgepreßt, bei 64°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol blieb der Schmp. bei 69—70° konstant. Diese nur in sehr geringer Menge erhaltene Substanz erwies sich durch die Analyse als der gesuchte Anlagerungskörper, Benzolsulfonaminomalonsäurediäthylester,

$$C_6H_5.SO_2.NH.CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

I. 3,961 mg gaben 0,180 ccm N bei 22,5° und 751 mm.
II. 5,600 mg „ 0,241 ccm N bei 23° und 749 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_6NS$ (315,20):	Gefunden: I.	II.
N	4,44	4,93	4,75 %

Bei einem anderen Versuch wurde das braune, ölige Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge erwärmt, nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein gelblicher Körper zurück, der bei 117—118° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 145°. Die erhaltene Substanz war aber keine Benzolsulfonaminomalonsäure, sondern Benzolsulfonamid, wie nachstehende Analyse zeigt:

3,246 mg gaben 0,272 ccm N bei 26° und 754 mm.

	Berechnet für $C_6H_7O_2NS$ (157,16):	Gefunden:
N	8,92	9,13 %

Beim Erhitzen des öligen Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure im Rohr, Eindampfen der erhaltenen tiefbraunen Flüssigkeit bis zur Trockne und Kochen des Rückstandes mit alkoholischer Salzsäure konnte nur Chlorammonium isoliert werden.

II. Umsetzungen des p-Toluolsulfonazids

Von **Theodor Curtius**† und **Georg Kraemer**[1])

p-Toluol-sulfon-azid, $CH_3.C_6H_4.SO_2.N_3$

7 g Natriumazid werden in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 50 ccm 90 prozent. Alkohol versetzt, wobei das Salz gerade noch in Lösung bleibt. Ferner werden 17 g p-Toluolsulfonchlorid (C. A. F. Kahlbaum) in 150 ccm Alkohol gelöst und unter Schütteln mit der Natriumazidlösung vereinigt. Unter schwacher Erwärmung tritt Umsetzung ein, und nach einigem Stehen scheidet sich das Azid als schweres Öl ab. Durch Zusatz von Wasser wird die Abscheidung noch vermehrt und

[1]) Vgl. Georg Kraemer, „Über p-Toluolsulfonazid und sein Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe und Aminbasen". Inaug.-Diss. Heidelberg 1916. Druck von Klohe und Silber, Heidelberg.

mit ausgefallenes Natriumchlorid wieder in Lösung gebracht. Das Öl wird mehrmals mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das erhaltene Azid bildet ein gelbliches Öl von schwachem, eigentümlichem Geruch, das in einer Kältemischung zu großen, prismatischen Tafeln erstarrt und dann bei 22° schmilzt. Es ist völlig chlorfrei, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in der Kälte gegen Natronlauge sehr beständig. Auch beim Erhitzen im Vakuum unter 12 mm Druck läßt es sich nicht verflüchtigen, sondern wird dabei allmählich zersetzt, indem es sich unter Aufschäumen zunächst dunkel, dann völlig schwarz färbt.

I. 0,2134 g gaben 0,3330 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.
0,1732 g „ 31,5 ccm N bei 15° und 750 mm.
0,1982 g „ 0,2310 g $BaSO_4$.
II. 0,2004 g „ 37,0 ccm N bei 19° und 757 mm.
0,2245 g „ 0,2594 g $BaSO_4$.
III. 0,1487 g „ 26,5 ccm N bei 13° und 755 mm.
IV. 0,2306 g „ 43,3 ccm N bei 20° „ 748 mm.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N_3S$ (197,16):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	42,62	42,55	—	—	—	%
H	3,58	3,42	—	—	—	„
N	21,32	20,9	21,01	20,82	21,04	„
S	16,26	16,01	15,88	—	—	„

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 15 g, also etwa 83% der Theorie. Es wurden mehr als 500 g p-Toluolsulfonchlorid so auf Azid verarbeitet.

Zum Vergleich wurde p-Toluolsulfonazid auch über das noch nicht bekannte Hydrazid dargestellt.

p-Toluol-sulfon-hydrazid, $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.NH_2$

In 11 g frisch destilliertes Hydrazinhydrat, das mit der Hälfte Eiswasser verdünnt ist, werden langsam unter guter Kühlung und Umrühren 18,8 g fein verriebenes p-Toluolsulfonchlorid eingetragen. Der erhaltene Krystallbrei wird auf Ton abgepreßt (18 g), in 50 ccm heißem Alkohol bis auf einen kleinen Rest gelöst, filtriert und das Filtrat schnell abgekühlt, da sonst partielle Zersetzung eintritt. Das Hydrazid scheidet sich in gelben, filzigen Nadeln vom Schmp. 105—106° ab. Nach

zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol schmelzen die nunmehr weißen Nadeln bei 109—110° unter Zersetzung.

I. 0,2685 g gaben 0,4419 g CO_2 und 0,1322 g H_2O.
0,2103 g „ 28,0 ccm N bei 14° und 754 mm.
0,2547 g „ 0,3108 g $BaSO_4$.
II. 0,1564 g „ 21,2 ccm N bei 19° und 748 mm.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_2N_2S$ (186,17):	Gefunden: I.	II.
C	45,12	44,89	— %
H	5,41	5,51	— „
N	15,05	15,46	15,26 „
S	17,22	16,76	— „

Das Hydrazid ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, viel weniger in kaltem; auch in Äther ist es wenig löslich. Es reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung bei schwachem Erwärmen. Mit Alkohol darf es nicht längere Zeit gekocht werden, da es sich hierbei unter Gasentwicklung zersetzt. Noch viel leichter tritt diese Zersetzung unter Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff ein, wenn man die wäßrig-alkoholische Lösung des Hydrazids erwärmt.[1])

Silbernitratverbindung. Scheidet sich aus der kalten alkoholischen Lösung des Hydrazids auf Zusatz von alkoholischem Silbernitrat beim Eindunsten im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure in blättrigen Krystallen ab, die sich beim Erhitzen unter sehr starkem Aufblähen zersetzen.

I. 0,1104 g gaben 0,0336 g Ag.
II. 0,1295 g „ 0,0392 g Ag.

	Berechnet für $C_7H_{10}O_2N_2S$, $AgNO_3$ (356,06):	Gefunden: I.	II.
Ag	30,3	30,43	30,27 %

Hydrochlorid. Fällt aus der kalten alkoholischen Lösung des Hydrazids mit ätherischer Salzsäure in weißen Nadeln aus. Diese werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Salz ist nicht hygroskopisch und schmilzt bei 164—165° unter Zersetzung.

---

[1]) Vgl. Raschig, Z. f. angew. Chem. **23**, I, 972 (1910); Chem.-Ztg. **34**, 568 (1910).

0,1138 g gaben 0,0728 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{10}O_2N_2S$, HCl (222,64):		Gefunden:
Cl	15,92	15,82 %

Benzalverbindung. Wird durch Vermischen äquimolekularer Mengen von Hydrazid und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung erhalten. Sie scheidet sich beim Stehen der Flüssigkeit in einer Kältemischung aus und bildet nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol weiße, filzige Nädelchen, die bei 127—128° unter Zersetzung schmelzen.

0,1520 g gaben 0,3421 g CO_2 und 0,0754 g H_2O.
6,023 mg „ 0,561 ccm N bei 27° und 747 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2S$ (274):		Gefunden:
C	61,31	61,38 %
H	5,11	5,55 „
N	10,22	10,37 „

Acetonverbindung. Die klare Lösung des Hydrazids in Aceton wird im Vakuum eingedunstet und der gelbe Rückstand zweimal aus warmem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Feine, weiße, filzige Nadeln vom Schmp. 158—159° unter Gasentwicklung.

I. 0,2514 g gaben 0,4927 g CO_2 und 0,1531 g H_2O.
4,997 mg „ 0,560 ccm N bei 26° und 754 mm.
II. 0,1973 g „ 0,3852 g CO_2 und 0,1211 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2S$ (226):	Gefunden: I.	II.
C	53,1	53,45	53,24 %
H	6,2	6,81	6,86 „
N	12,39	12,44	— „

p-Toluolsulfonazid aus dem Hydrazid

2,74 g Hydrazid werden in etwa 20 ccm kaltem Alkohol gelöst und die Lösung in 750 ccm Wasser eingegossen. Zu der eiskalten Flüssigkeit gibt man einige ccm Essigsäure und dann tropfenweise etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitritlösung. Die milchige Trübung wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach dem Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Das Azid hinterbleibt als Öl, das in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Schmp. 22°; ebenso auch

Mischschmelzpunkt mit dem nach dem vorigen aus dem Chlorid und Natriumazid erhaltenen p-Toluolsulfonazid. Ausbeute 2,80 g; berechnet 2,95 g.

0,1836 g gaben 33,7 ccm N bei 17° und 749 mm.
0,2635 g „ 0,3152 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_7O_2N_3S$ (197,16):		Gefunden:
N	21,32	20,9 %
S	16,26	16,43 „

p-Toluolsulfonazid und Benzol

Da beim Erhitzen unter Rückfluß keine Umsetzung eintrat, wurden 4 g p-Toluolsulfonazid mit 10 g reinem Benzol 10 Stunden lang im Rohr auf 105° erhitzt. Beim Öffnen entwich Stickstoff in Strömen. Die dunkle Lösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Benzols 4,3 g einer zähen Masse. Diese wurde mit viel Äther aufgenommen, vom ungelösten abfiltriert und stark eingeengt. Beim Abkühlen in einer Kältemischung schieden sich Krystalle aus, die noch stark gelb gefärbt waren und bei 85° schmolzen. Das Rohprodukt (3,8 g) wurde zweimal aus Äther-Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert und bildete danach weiße Nadeln, die den für p-Toluolsulfonanilid,

$$CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5,$$

angegebenen Schmp. 103°[1]) zeigten.

0,3223 g gaben 16,6 ccm N bei 12° und 742 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2NS$ (247,2):		Gefunden:
N	5,67	5,94 %

p-Toluolsulfonamid und andere Nebenprodukte traten in erheblicher Menge nicht auf.

p-Toluolsulfonazid und p-Xylol

20 g p-Toluolsulfonazid wurden mit 200 g reinem, über Natrium getrocknetem p-Xylol gekocht. Erst nach 50 Stunden war die Gasentwicklung einigermaßen beendet; erhalten wurden 2650 ccm Gas, berechnet 2400 ccm Stickstoff. Spuren unzersetzten Azids ließen sich auch dann noch nachweisen. Die

[1]) Otto, dies. Journ. [2] 47, 369 (1893).

Abscheidung von etwas Ammoniumazid im Kühler ist durch eine geringe Verseifung des Azids zu p-Toluolsulfonsäure und Stickstoffwasserstoff zu erklären, welch letzterer bei der hohen Reaktionstemperatur infolge Selbstzersetzung[1]) Stickstoffammonium neben Stickstoff liefert. Die Bildung von Schwefeldioxyd konnte nicht beobachtet werden. Aus der dunkel gefärbten Lösung wurde das überschüssige p-Xylol im Vakuum abdestilliert und die letzten Reste durch einen kräftigen Dampfstrom entfernt. Die zurückgebliebene zähe, braune Masse wurde mit überschüssiger 20 prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, wobei fast alles in Lösung ging, filtriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der gelbliche Niederschlag (15 g) wurde aus Benzol oder besser aus 90 prozent. heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die so erhaltenen derben, weißen Nadeln vom Schmp. 120 bis 121° erwiesen sich durch die Analyse und ihr Verhalten als das erwartete Anlagerungsprodukt, p-Toluolsulfon-p-xylidid,

$$CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2.$$

0,1734 g gaben 0,4153 g CO_2 und 0,0950 g H_2O.
4,315 mg „ 0,202 ccm N bei 22° und 750 mm.
0,1490 g „ 0,1294 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_2NS$ (275,22):		Gefunden:
C	65,40	65,32 %
H	6,23	6,13 „
N	5,09	5,38 „
S	11,65	11,93 „

Das erhaltene p-Toluolsulfon-p-xylidid war, wie zu erwarten, einheitlich, wie sich weiter auch aus der unten beschriebenen Spaltung ergibt. Es ist in Äther und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich. Von Natronlauge wird es sehr leicht aufgenommen und mit Säuren daraus wieder vollständig abgeschieden. Mit starker Natronlauge fällt das entsprechende Natriumsalz aus.

Unter obigen Bedingungen bilden sich bei dem Verkochen des Azids mit p-Xylol keine Nebenprodukte, besonders auch kein p-Toluolsulfonamid.

---

[1]) Vgl. Bertho, Ber. 59, 589 (1926).

Zur Spaltung wurde das p-Toluolsulfon-p-xylidid 8 Stdn. mit konz. Salzsäure im Rohr auf 115° erhitzt. Der Rohrinhalt gab beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand von p-toluolsulfosaurem p-Xylidin, das sich aus siedendem Wasser beim Erkalten in silberglänzenden Schuppen vom Schmp. 232—233° ausschied.

0,1904 g gaben 7,3 ccm N bei 15,° und 763 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{19}O_3NS$ (293,24):		Gefunden:
N	4,78	4,49 %

Die aus dem Salz mit überschüssiger Natronlauge abgeschiedene freie Base vom Sdp. 213° wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetyl-p-xylidid übergeführt, das, aus Wasser umkrystallisiert, Nadeln bildete vom angegebenen Schmp. 139°.[1])

0,1364 g gaben 10,5 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$ (163):		Gefunden:
N	8,59	8,79 %

Eine andere Probe des erhaltenen p-Xylidins wurde mit konz. Salzsäure in das Hydrochlorid und dieses in ganz verdünnter salzsaurer Lösung durch Zugabe einer konz. Lösung von Natriumpikrat in das bisher noch nicht beschriebene, in Wasser schwer lösliche p-Xylidin-pikrat übergeführt. Dieses schmolz nach dem Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol bei 171° unter Zersetzung. Grünlichgelbe Blättchen.

I. 0,2400 g gaben 31,9 ccm N bei 11° und 756 mm.
II. 0,1312 g „ 18,6 ccm N bei 16° und 748 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_7N_4$ (350,15):		Gefunden: I.	II.
N	16,0	15,64	16,19 %

p-Toluolsulfonazid und Anilin

A. Bei gewöhnlichem Druck

10 g p-Toluolsulfonazid wurden mit 100 g trocknem Anilin 10 Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt. Die entwickelte Gasmenge betrug 1200 ccm; berechnet 1200 ccm Stickstoff. Nach Entfernung des Anilins durch Abdestillieren im Vakuum

[1]) Michael, Ber. 26, 39 (1893).

und schließlich mit Wasserdampf bildete der Rückstand ein dunkles, dickes Öl. Durch Kochen mit Wasser wurden daraus 6 g p-Toluolsulfonamid ausgezogen. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle 137° in Übereinstimmung mit einem Vergleichspräparat, das durch Umsetzung von p-Toluolsulfonchlorid und Ammoncarbonat gewonnen war.[1])

Der wasserunlösliche Teil des öligen Reaktionsproduktes ging mit Natronlauge nur zu einem kleinen Teil in Lösung. Der Rest war ein undefinierbares Harz, aus dem keine reinen Substanzen mehr gewonnen werden konnten. Auch aus der natronalkalischen Lösung fiel beim Ansäuern nur eine amorphe, klebrige Substanz aus, die unscharf zwischen 100 und 107° schmolz und allen Versuchen sie zu reinigen widerstand. Sie war in überschüssiger Säure löslich und stellte wohl das erwartete Anlagerungsprodukt, p-Toluolsulfonphenylendiamin,

$$CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . NH . C_6H_4 . NH_2 ,$$

dar, obgleich die Analyse des stark verunreinigten Körpers nur wenig darauf passende Zahlen lieferte.

I. 0,1956 g gaben 0,3774 g CO_2 und 0,0958 g H_2O.
0,1542 g „ 13,4 ccm N bei 14° und 756 mm.
0,1694 g „ 0,1634 g $BaSO_4$.
II. 0,1114 g „ 0,2163 g CO_2 und 0,0576 g H_2O.
0,1184 g „ 9,8 ccm N bei 16° und 759 mm.
III. 0,1156 g „ 0,2212 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ (262,20):		Gefunden: I.	II.	III.
C	59,50	52,62	52,95	52,19%
H	5,38	5,48	5,78	5,87 „
N	10,7	10,10	9,69	— „
S	12,23	13,25	—	— „

Weitere Substanzen konnten hier nicht aufgefunden werden.

B. Bei vermindertem Druck

Gleiche Mengen p-Toluolsulfonazid und Anilin, wie bei A., wurden unter 30 mm Druck 10 Stunden lang im Ölbad auf 95° erhitzt. p-Toluolsulfonamid bildete sich hierbei nicht.

[1]) Klason, Ber. 12, 1853 (1879).

Dagegen fanden sich in dem wäßrigen Auszug des öligen Reaktionsproduktes erhebliche Mengen p-toluolsulfonsaures Anilin. Daß dieses nicht etwa erst bei der Aufarbeitung (Wasserdampfdestillation) aus dem noch reichlich vorhandenen unveränderten Sulfonazid entstanden ist, ließ sich dadurch nachweisen, daß in einem anderen Versuch die gleiche Menge p-Toluolsulfonsäure abgeschieden werden konnte, nachdem das unzersetzte Azid dem öligen Reaktionsprodukt vor dem Zusammenbringen mit Wasser durch Ausäthern entzogen worden war. Das ölige Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge ausgekocht, dabei ging p-Toluolsulfonsäure in Lösung, während Anilin als braunrotes Öl zurückblieb. Das natronalkalische Filtrat wurde mit Salzsäure vorsichtig neutralisiert, zur Trockne verdampft und der gelbliche krystalline Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen. Zurück blieb reines Kochsalz, während aus dem Alkohol beim Einengen und Erkalten p-toluolsulfonsaures Natrium in glänzenden Blättchen sich abschied. Ausbeute: 4 g.

I. 0,3060 g gaben 0,4878 g CO_2 und 0,1088 g H_2O.
0,2904 g „ 0,3585 g $BaSO_4$.
0,7210 g „ 0,2607 g Na_2SO_4.
II. 0,2331 g „ 0,3718 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_3SNa$ (194,12):		Gefunden: I.	II.
C	43,27	43,47	43,50 %
H	3,64	3,98	3,77 „
S	16,52	16,95	– „
Na	11,85	11,70	– „

Die Abspaltung von Stickstoffwasserstoff, die zur Bildung von p-Toluolsulfonsäure Veranlassung gibt, ließ sich gleich zu Beginn des Versuches durch Vorlegen einer Waschflasche mit Silbernitrat nachweisen; bei einem zweiten Versuch wurde Natronlauge vorgelegt und titrimetisch 0,55 g Stickstoffwasserstoff entsprechend 2,5 g p-Toluolsulfonazid ermittelt.

Aus dem erhaltenen Natriumsalz wurde durch Digerieren mit alkoholischer Salzsäure p-Toluolsulfonsäure in Freiheit gesetzt, die den angegebenen Schmp. 92° [1]) besaß und weiter

[1]) Norton und Otten, Am. chem. Journ. 10, 140 (1888).

durch Überführung in das Chlorid (Schmp. 69°) und Amid (Schmp. 137°) charakterisiert wurde.

In einem anderen Versuch wurde das zunächst gebildete Anilinsalz der p-Toluolsulfonsäure aus dem Reaktionsprodukt direkt isoliert. Zu diesem Zweck wurde nach dem Abdestillieren des überschüssigen Anilins der Rückstand mit wenig trocknem Äther versetzt, wobei unverändertes Azid und die letzten Reste Anilin in Lösung gingen, während ein brauner, krystallinischer Niederschlag sich abschied. Dieser wurde mit sehr viel Äther aufgenommen, von einem humusartigen Rückstand abfiltriert und einige Zeit mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten des Filtrats fiel das bereits bekannte p-toluolsulfonsaure Anilin in Krystallen aus, deren Menge (4,6 g) ungefähr dem bei dem vorhergehenden Versuch erhaltenen p-toluolsulfonsauren Natrium (4 g, ber. 3,7 g) entsprach. Schmp. 230 bis 231°. [1])

I. 0,2233 g gaben 0,4799 g CO_2 und 0,1082 g H_2O.
0,2560 g „ 11,8 ccm N bei 15° und 755 mm.
0,2433 g „ 0,2232 g $BaSO_4$.
II. 0,2532 g „ 0,2316 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_3NS$ (265):		Gefunden: I.	II.
C	58,87	58,60	— %
H	5,66	5,42	— „
N	5,28	5,37	— „
S	12,1	12,57	12,56 „

Weitere Reaktionsprodukte konnten auch bei diesem Versuch nicht herausgearbeitet werden.

p-Toluolsulfonazid und Monomethylanilin

A. Bei gewöhnlichem Druck

9 g p-Toluolsulfonazid wurden mit 90 g Monomethylanilin 12 Stunden lang im Ölbad auf 140° erhitzt. Erhalten 1200 ccm Gas; berechnet 1100 ccm Stickstoff. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit wurde das überschüssige Methylanilin unter vermindertem Druck möglichst vollständig abdestilliert und die letzten Reste mit Wasserdampf abgeblasen. Der

[1]) Norton und Otten geben den Schmelzpunkt 223° an; Am. chem. Journ. 10, 143 (1888).

dunkle, zähe Rückstand wurde viermal mit Wasser ausgekocht. Aus den wäßrigen Filtraten schied sich nach dem Einengen p-Toluolsulfonamid aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den richtigen Schmp. 137° zeigte. Das in Wasser unlösliche Öl wnrde mit viel 20 prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade digeriert und die natronalkalische Lösung mit Salzsäure genau neutralisiert, wobei nochmals Sulfamid ausfiel. Das Filtrat von letzterem wurde völlig zur Trockne gebracht und der schwach rötliche Rückstand mit heißem absolutem Alkohol ausgezogen. Dabei blieb Kochsalz zurück, die alkoholische Lösung hinterließ beim Verdunsten wieder etwas p-Toluolsulfonamid. Gesamtbeute: 7 g.

Das rohe Sulfamid enthielt noch kleine Mengen des Anlagerungsproduktes,

$$CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . NH . C_6H_4 . NH . CH_3,$$

die beim Umkrystallisieren aus Wasser in die Mutterlauge übergingen und zwar offenbar in Lösung gehalten durch das beim Auskochen des ursprünglichen Produktes mit Natronlauge zurückgebliebene Alkali. Die Mutterlaugen vom Umkrystallisieren des Sulfamids wurden gesammelt, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die klare Lösung vorsichtig unter Kühlung mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge genau neutralisiert. Es fielen wenige gelbliche Flocken aus, die in Alkohol gelöst beim Eindunsten im Exsiccator eine wachsartige, rote Masse hinterließen. Die gleiche Substanz wurde auch aus dem neutralisierten salzsauren Filtrat durch völliges Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Eindunsten des Filtrats vom Kochsalz erhalten. Eine Reinigung war nicht möglich. Die Substanz zeigte aber die Eigenschaften obigen Additionsproduktes, indem sie in Säuren wie in Alkalien spielend löslich war. Die saure Lösung ist rot, die alkalische gelb gefärbt. Nach dem Ausziehen des p-Toluolsulfonamids durch Natronlauge blieb noch viel einer dunklen, harzigen Masse zurück, aus der keine einheitlichen Verbindungen mehr isoliert werden konnten.

B. Bei vermindertem Druck

5 g p-Toluolsulfonazid wurden mit 50 g Monomethylanilin 10 Stunden unter verminderten Druck im Ölbad auf 116° er-

hitzt. Die Lösung begann nach einiger Zeit, ohne zu sieden, lebhaft Gas zu entwickeln. Nach der Entfernung des überschüssigen Methylanilins wurde der Rückstand, wie bei **A**, behandelt. Dabei wurden 3,5 g p-Toluolsulfonamid isoliert neben äußerst geringen Mengen des erwarteten Anlagerungsproduktes und viel eines in Natronlauge unlöslichen, dunklen Rückstandes. Letzterer ging beim Digerieren mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade mit olivgrüner Farbe teilweise in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung blauviolett. Das Filtrat schied mit Natronlauge einen blaßblauen, flockigen Niederschlag aus, der, in wenig Alkohol gelöst, auf Zusatz von Äther abermals in Flocken ausfiel. Nach dem Trocknen bildete die Substanz ein blauviolettes Pulver; ihre Menge betrug 0,2—0,3 g. Da der Körper beim Erhitzen auf dem Platinblech noch etwas Asche zurückließ, wurde er nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt. Die Substanz war nunmehr aschefrei, schmolz unscharf gegen 120° und zersetzte sich bei höherer Temperatur unter starkem Aufblähen. Nach der Analyse enthielt das Produkt aber noch 2,2 % Schwefel. Eine Reinigung war leider nicht möglich.

p-Toluolsulfonazid und Dimethylanilin

15 g p-Toluolsulfonazid wurden mit 250 g trocknem Dimethylanilin 10 Stunden lang im Ölbad auf 140° erhitzt. Erhalten: 1890 ccm Gas; berechnet 1800 ccm Stickstoff. Nach Entfernung des überschüssigen Dimethylanilins durch Abdestillieren unter vermindertem Druck und dann mittels Wasserdampf wurde das zurückbleibende dunkelgelbe Öl dreimal mit je 60 ccm Wasser ausgekocht. Aus den wäßrigen Auszügen schieden sich 4 g p-Toluolsulfonamid vom Schmp. 137° ab. Der in Wasser unlösliche Anteil des Reaktionsproduktes wurde mit viel Äther aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt.

Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende dunkelgelbe Öl erstarrte auf Zusatz von einigen Tropfen Alkohol kristallinisch. Die feste Masse wurde aus einem Gemisch von Äther und Alkohol unter Zusatz von Tier-

kohle umkristallisiert. Die so erhaltenen farblosen Schuppen erwiesen sich als p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan,

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.$$

Schmp. 91°; ebenso Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Wird aus der salzsauren Lösung durch Natriumacetat wieder abgeschieden.

0,2194 g gaben 21,4 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$ (254):		Gefunden:
N	11,03	11,06

Die natronalkalische Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure genau neutralisiert. Dabei fiel das Anlagerungsprodukt, p-Toluolsulfonaminodimethylanilin,

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2,$$

in hellroten Flocken aus. Durch Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurden mikroskopische Nädelchen erhalten vom Schmp. 81—82°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, wie auch in Alkalien und Säuren, ganz unlöslich in kaltem Wasser.

0,2738 g gaben 0,6193 g CO_2 und 0,1526 g H_2O.
0,3084 g „ 27,0 ccm N bei 16° und 747 mm.
0,2430 g „ 0,1988 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2N_2S$ (290):		Gefunden:
C	62,07	61,69 %
H	6,20	6,24 „
N	9,66	9,98 „
S	11,04	11,24 „

Die Hydrolyse zeigte, daß ein Gemisch der p- und o-Verbindung vorlag. Das Produkt wurde zur Spaltung mit konz. Salzsäure 8 Stunden lang im Rohr auf 110° erhitzt. Der Rohrinhalt hinterließ beim Verdampfen auf dem Wasserbade p-toluolsulfonsaures Aminodimethylanilin. Eine Probe gab, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser und Eisenchlorid intensiv die Methylenblaureaktion. Die Substanz enthielt also p-Aminodimethylanilin. Das Gemisch der sulfonsauren Salze wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge erwärmt und die freien Basen mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand mit

Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt und die harzig abgeschiedene Benzoylverbindung aus wenig siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Dabei fiel zuerst Benzoyl-p-aminodimethylanilin aus, das nach mehrmaligem Umlösen den angegebenen Schmp. 228° besaß.[1])

0,1802 g gaben 18,2 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}ON_2$ (240):		Gefunden:
N	11,68	11,39 %

Das alkoholische Filtrat von der p-Benzoylverbindung hinterließ beim Eindampfen einen harzigen, firnisartigen Rückstand. Auch nach Bamberger[2]) erstarrt Benzoyl-o-aminodimethylanilin nur schwer krystallinisch. Das unreine Produkt wurde darum durch zweistündiges Kochen mit konz. Salzsäure gespalten, die ausgeschiedene Benzoesäure abfiltriert und das Filtrat eingedampft, wobei salzsaures o-Aminodimethylanilin in derben Krystallen ausfiel, die bei 185—186° unter Aufschäumen schmolzen und auch sonst die bekannten Eigenschaften[3]) zeigten.

0,1222 g gaben 14,0 ccm N bei 9° und 755 mm.
0,1874 g „ 0,2595 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{12}N_2$, 2HCl (209,6):		Gefunden:
N	13,4	13,62 %
Cl	33,92	34,26 „

Aus den erhaltenen Mengen Benzoyl-p-aminodimethylanilin (1 g) und salzsaurem o-Aminodimethylanilin (1,6 g) ergibt sich das Verhältnis von o- zu p-Verbindung wie 2 : 1.

p-Toluolsulfonazid und Pyridin

Es wurde in verschiedenen Konzentrationen gearbeitet und dabei festgestellt, daß die Bildung von p-Toluolsulfonamid bei größerer Verdünnung (1 : 35) zugunsten des Anlagerungsproduktes, des p-Toluolsulfonaminopyridins,

$$CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_5H_4N,$$

zurücktritt.

---

[1]) Börnstein, Ber. 29, 1482 (1896).
[2]) Ber. 32, 1905 (1899).
[3]) Pinnow, Ber. 32, 1668 (1899).

Das ölige Reaktionsprodukt wurde in Natronlauge gelöst, filtriert und durch Ansäuern mit Salzsäure das p-Toluolsulfonamid ausgefällt. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Salzrückstand mit absolutem Alkohol extrahiert und die Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt, wobei aus je 10 g p-Toluolsulfonazid 5—8 g p-Toluolsulfonaminopyridinpikrat erhalten wurden. Das Pikrat krystallisiert in gelben, bei 207° schmelzenden Tafeln, die in Wasser und verdünntem kaltem Alkohol sehr schwer, in warmem absolutem Alkohol dagegen leicht löslich sind. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1065 g gaben 0,1764 g CO_2 und 0,0294 g H_2O.
0,1512 g „ 19,3 ccm N bei 17° und 751 mm.
0,1964 g „ 0,0950 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_9N_5S$ (477):		Gefunden:
C	45,28	45,17 %
H	3,15	3,09 „
N	14,68	14,57 „
S	6,71	6,65 „

Durch Salzsäure war das Pikrat nicht zu zerlegen; der angesäuerten Lösung ließen sich durch Ausäthern nur Spuren von Pikrinsäure entziehen. Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung zeigte der Rückstand den unveränderten Schmelzpunkt des Pikrats 207°.

Um die Base selbst zu gewinnen, wurde darum bei einem weiteren Versuche das nach dem Abdestillieren des Pyridins im Vakuum hinterbleibende ölige Reaktionsprodukt in heißem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich reichlich dunkelbraune Krystalle ab (5,7 g aus 10 g Azid), die nach dem Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle bei 210° schmolzen und bei der Analyse sich als p-Toluolsulfonaminopyridin erwiesen.

I. 0,2564 g gaben 0,5441 g CO_2 und 0,1140 g H_2O.
0,2364 g „ 24,0 ccm N bei 18° und 751 mm.
0,1714 g „ 0,1604 g $BaSO_4$.
II. 0,1978 g „ 20,0 ccm N bei 20° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2N_2S$ (248):	Gefunden: I.	II.	
C	58,07	57,87	—	%
H	4,84	4,98	—	„
N	11,3	11,57	11,41	„
S	12,93	12,86	—	„

Farblose, durchsichtige Tafeln, welche häufig schöne Zwillingsformen zeigen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in beiden in der Wärme. In Natronlauge löst sich die Substanz nur schwierig und bei großer Konzentration derselben überhaupt nicht auf, dagegen spielend in Säuren.

Das Hydrochlorid wurde durch Eindampfen der salzsauren Lösung, Aufnehmen mit Alkohol und Zusatz von Äther bis zur beginnenden Trübung in Tafeln vom Schmp. 206° erhalten.

0,1604 g gaben 0,0802 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_2N_2S, HCl$ (284,47):		Gefunden:
Cl	12,47	12,37 %

Das p-toluolsulfonsaure p-Toluolsulfonaminopyridin wurde zufällig bei einem Versuch isoliert, bei dem unangegriffenes Azid bei der Aufarbeitung mit Wasserdampf teilweise zu Stickstoffwasserstoff und p-Toluolsulfonsäure verseift wurde. Durch Äther aus der alkoholischen Lösung gefällt, bildet es Nadeln vom Schmp. 180°; es löst sich spielend in Wasser und wird durch Natronlauge zerlegt.

0,2274 g gaben 14,3 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_5N_2S$ (388):		Gefunden:
N	7,22	7,07 %

Zur Spaltung des p-Toluolsulfonaminopyridins wurden 2 g mit 4 ccm rauchender Salzsäure 10 Stunden lang im Rohr auf 130° erhitzt, der Rohrinhalt eingedampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen. Bei längerem Stehen im Exsiccator schieden sich aus der konz. Lösung derbe, stark hygroskopische Prismen von p-toluolsulfonsaurem Aminopyridin aus, die den Schmp. 107—108° zeigten.

0,2200 g gaben 21,0 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3N_2S$ (266,27):		Gefunden:
N	10,53	10,94 %

Nach Zusatz von Natronlauge zu der wäßrigen Lösung des erhaltenen p-toluolsufonsauren Aminopyridins wurde so lange mit Wasserdampf destilliert, bis eine Probe des Destillats keine Fällung mit Sublimatlösung mehr gab. Das stark alkalisch reagierende Destillat wurde mit Salzsäure neutralisiert

und im Exsiccator eingedampft, wobei eine gelbe, von Krystallen durchsetzte, hygroskopische Masse zurückblieb. Diese wurde in wäßriger Lösung mit Natronlauge versetzt und mehrmals mit viel Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers blieb die Base als Öl zurück, das auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure nur wachsartig erstarrte. Durch das Ausschütteln mit Äther wird sie der wäßrigen alkalischen Lösung nur unvollständig entzogen, denn mit Natriumpikrat lieferte die Lösung nach dem Neutralisieren mit Salzsäure noch einen kräftigen Niederschlag von Aminopyridinpikrat, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 138° bis 139° schmolz und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,0910 g gaben 17,8 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_7N_5$ (323):		Gefunden:
N	21,7	21,90 %

Einfacher ließ sich das Aminopyridinpikrat durch Spaltung des früher beschriebenen Pikrats des p-Toluolsulfonaminopyridins erhalten. Kocht man dieses mit konz. Salzsäure, so krystallisiert es beim Erkalten unverändert wieder aus; erst beim Erhitzen mit Säuren unter Druck zerfällt es, aber nicht in Pikrinsäure und p-Toluolsulfonaminopyridin, sondern in p-Toluolsulfonsäure und Aminopyridinpikrat.[1])

Je 3 g p-Toluolsulfonaminopyridinpikrat wurden 30 Stdn. lang im Einschmelzrohr mit 6 ccm konz. Salzsäure auf 120° erhitzt, der Rohrinhalt auf dem Wasserbade wiederholt eingedampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute: 1,7 g Aminopyridinpikrat. Schmp. 138 bis 139°.

0,1019 g gaben 0,1536 g CO_2 und 0,0302 g H_2O.
0,1552 g „ 29,5 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_7N_5$ (323):		Gefunden:
C	40,87	41,10 %
H	2,8	3,32 „
N	21,7	21,52 „

Das Salz krystallisiert aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln und ist nicht identisch mit dem einzigen, bisher be-

[1]) Diese oben schon erwähnte seltsame Beständigkeit des Pikrats gegen starke Säuren läßt vermuten, daß es sich nicht um ein normales pikrinsaures Salz handelt.

schriebenen α-Aminopyridinpikrat, für das der Schmelzpunkt 216—217° angegeben wird.[1]) Es muß also entweder die β- oder die γ-Verbindung vorliegen.

III. Umsetzungen des p-Chlorbenzolsulfonazids

Von **Theodor Curtius†** und **Karl Vorbach**[2])

p-Chlorbenzol-sulfon-azid, $Cl.C_6H_4.SO_2.N_3$

Das erforderliche p-Chlorbenzolsulfonchlorid wurde zuerst nach Otto[3]) aus Chlorbenzol durch Sulfurierung und anschließende Behandlung mit Phosphorpentachlorid dargestellt, später fertig von Schuchardt bezogen.

Zur Überführung in p-Chlorbenzolsulfonazid werden 25 g Chlorid in 200 ccm 50° warmem Alkohol möglichst rasch gelöst und sofort eine schon vorher bereitete Lösung von 20 g Natriumazid in 75 ccm Wasser zugefügt. Da leichte Erwärmung eintritt, kühlt man ab. Ein Teil des Azids scheidet sich noch mit Kochsalz verunreinigt in Nadeln ab. Nach halbstündigem Stehen werden durch Zusatz von 500 ccm Wasser weitere Mengen Azid gefällt und zugleich das Natriumchlorid in Lösung gebracht. Nach dem Absaugen und Waschen mit Eiswasser krystallisiert man aus Alkohol um. Ausbeute: 97%. Lange, weiße Nadeln, welche in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Schmp. 39°. Das Azid geht mit Wasserdämpfen unzersetzt über. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es. Es läßt sich lange Zeit unverändert aufbewahren.

0,1630 g gaben 0,1968 g CO_2 und 0,0276 g H_2O.
0,1536 g „ 0,0972 g AgCl.
0,1327 g „ 0,1435 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_4O_2N_3ClS$ (217,61):		Gefunden:
C	33,10	32,94 %
H	1,85	1,89 „
Cl	16,30	15,92 „
S	14,73	14,85 „

[1]) Marckwald, Ber. 27, 1320 (1894).

[2]) Vgl. Karl Vorbach, „Über das Hydrazid und Azid der para-Chlorbenzolsulfosäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1925. Druck von Klohe und Silber, Heidelberg.

[3]) Ann. Chem. 143, 102, 106 (1867).

Zum Vergleich wurde das Azid auch aus dem Hydrazid durch Einwirkung von salpetriger Säure dargestellt.

p-Chlorbenzol-sulfon-hydrazid, $Cl.C_6H_4.SO_2.NH.NH_2$

10 g p-Chlorbenzolsulfonchlorid werden rasch in der notwendigen Menge absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit einer absolut alkoholischen Lösung von 5 g Hydrazinhydrat (2 Mol. = 4,8 g) versetzt. Nach halbstündigem Stehen in der Kälte wird der entstandene Krystallbrei abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge Hydrazid aus. Ausbeute: 96%. Durch Lösen in warmem Alkohol und Ausfällen mit Wasser erhält man weiße, filzige Nädelchen vom Schmp. 113° bis 114°. Längeres Kochen der alkoholischen Lösung ist dabei zu vermeiden. In kaltem Wasser ist das Hydrazid kaum, in Alkohol, in Aceton und Benzol dagegen leicht löslich.

0,1722 g gaben 0,2189 g CO_2 und 0,0517 g H_2O.
0,2560 g „ 31,3 ccm N bei 21° und 750 mm.
0,1166 g „ 0,0792 g AgCl.
0,1468 g „ 0,1645 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_7O_2N_2ClS$ (206,62):		Gefunden:
C	34,86	34,68 %
H	3,41	3,36 „
N	13,56	13,67 „
Cl	17,16	16,80 „
S	15,51	15,39 „

Bei längerem Kochen des Hydrazids in wäßriger oder alkoholischer Lösung tritt Zersetzung ein; gibt man zu der sich zersetzenden Lösung Silbernitrat, so wird dieses sofort reduziert unter Bildung von Silbersulfid. Ein Silbersalz des Diimids konnte hierbei nicht gefaßt werden.[1]) Wird das Hydrazid in natronalkalischer Lösung erhitzt, so zersetzt es sich rasch unter Gasentwicklung; auf Zusatz von Silbernitrat fällt sofort ein dicker, schwarzer Niederschlag von reduziertem Silber und Silbersulfid aus.[2])

[1]) Vgl. das analoge Verhalten anderer Sulfonhydrazide, Curtius u. Haas, dies. Journ. [2] **102**, 86 (1921).

[2]) Vgl. Raschig, Z. f. ang. Chem. **23**, I, 972 (1910).

Silbernitratverbindung. Krystallisiert aus der kaltgesättigten, absolut alkoholischen Lösung des Hydrazids auf Zusatz von absolut alkoholischer Silbernitratlösung nach kurzem Stehen im Dunkeln in weißen Blättchen aus und zersetzt sich im Lichte unter Braunfärbung.

Hydrochlorid. Eine konzentrierte Lösung des Hydrazids in warmem absolutem Alkohol wird mit ätherischer Salzsäure versetzt, wobei das Hydrochlorid in kleinen Prismen auskrystallisiert. Zur Reinigung löst man das Salz in Alkohol und fällt es mit Äther wieder aus. Schmp. 158—159°.

0,1080 g gaben 0,1282 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_8O_2N_2Cl_2S$ (243,08):		Gefunden:
Cl	29,17	29,35 %

Pikrat. Krystallisiert aus der Mischung kalter konzentrierter alkoholischer Lösungen von 2 g Hydrazid und 5 g Pikrinsäure nach kurzem Kochen auf dem Wasserbade und Abkühlen auf Zusatz des gleichen Volumens Wasser in großen, gelben Nadeln aus. Zur Reinigung wird das Salz in Alkohol gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und dann aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 83°.

0,2446 g gaben 34,8 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_9N_5ClS$ (435,70):		Gefunden:
N	16,08	15,88 %

Benzalverbindung. Fällt beim Schütteln einer Lösung des Hydrazids in stark verdünnter Salzsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd beim Stehen als flockige, weiße Masse aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 128—129° unter Gasentwicklung.

0,2900 g gaben 24,9 ccm N bei 32° und 752 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_2N_2ClS$ (294,69):		Gefunden:
N	9,50	9,52 %

Acetonverbindung. Scheidet sich aus einer Lösung des Hydrazids in stark verdünnter Salzsäure auf Zusatz von Aceton in feinen Nädelchen aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmilzt unscharf bei 140—143° unter Zersetzung.

0,3282 g gaben 33,8 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_2ClS$ (246,66):		Gefunden:
N	11,36	11,45 %

p-Chlorbenzolsulfonazid aus dem Hydrazid

10 g Hydrazid werden in der berechneten Menge Salzsäure (entsprechend 2,6 g HCl) gelöst. Unter Eiskühlung läßt man langsam eine wäßrige konzentrierte Lösung von 5 g Natriumnitrit zutropfen. Das Azid fällt sofort als krystallinischer Niederschlag aus und bildet nach dem Umlösen aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 39°. Eine Mischung mit dem nach S. 340 aus dem Chlorid bereiteten Azid ergab den gleichen Schmelzpunkt.

0,2130 g gaben 37,1 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_6H_4O_2N_3ClS$ (217,61):		Gefunden:
N	19,32	19,47 %

Einwirkung von Kohlenwasserstoffen und Aminen auf p-Chlorbenzolsulfonazid

Bei allen Versuchen wurde das Azid mit dem betreffenden Kohlenwasserstoff oder Amin in einem Rundkolben in einem Paraffinölbad unter Rückfluß erhitzt. Das obere Ende des Schliffkühlers war mit einem Chlorcalciumrohr und dieses zur Messung des entwickelten Gases mit dem Verdrängungsapparat verbunden, in dem das Gas in einem Meßzylinder über Wasser aufgefangen wurde. Bei Anwendung von Kohlenwasserstoffen oder Aminen, die höher als 135° siedeten, wurde nur bis zu dieser Temperatur erhitzt.

p-Chlorbenzolsulfonazid und Toluol

15 g Azid wurden mit 150 g Toluol im Ölbad bis zum Sieden erhitzt, wobei sich nur sehr langsam Stickstoff entwickelte. Nach 95 stündigem Kochen wurden erhalten 1600 ccm; berechnet 1800 ccm. Dann wurde das überschüssige Toluol im Vakuum abdestilliert und die letzten Reste mit Wasserdampf abgeblasen, wobei noch unverändertes Azid mit überging. Beim Eindampfen des Kondenswassers hinterblieben nur Spuren Rückstand. Das schwarze, harzige Reaktionsprodukt wurde mehrere Male mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, das braune natronalkalische Filtrat mit Eis gekühlt und langsam mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Der noch stark gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt und das Filtrat

eingedampft, wobei außer Natriumchlorid nur wenig einer öligen Substanz übrigblieb, die kein p-Chlorbenzolsulfonamid enthielt. Der Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und mit Tierkohle zur Entfernung schmieriger Nebenprodukte gekocht. Aus dem Filtrat krystallisierte allmählich evtl. auf Zusatz von etwas Wasser noch stark gefärbt der Anlagerungskörper, das p-Chlorbenzolsulfon-o-toluidid,

$$Cl \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3,$$

aus. Erhalten: 5 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bildete die Substanz schöne, weiße Prismen, welche den Schmp. 110° und auch die anderen Eigenschaften der bereits bekannten Ortho-Verbindung[1]) zeigten. Leicht löslich in Alkohol und Äther sowie in Natronlauge, unlöslich in Wasser und Salzsäure.

0,1760 g gaben 7,6 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2NClS$ (281,65):		Gefunden:
N	4,97	4,88 %

Zum Vergleich wurde dasselbe Toluidid auch aus dem Chlorid und o-Toluidin dargestellt. Der Mischschmelzpunkt lag gleichfalls bei 110°.

Beim Einengen der alkoholischen Mutterlauge entstanden nur ölige Produkte. Das Para-Toluidid war nicht nachzuweisen. Letzteres wurde aus dem Chlorid und p-Toluidin bereitet[2]); es schmolz bei 84°, ist in Alkohol leichter löslich als die o-Verbindung und krystrallisiert gut, so daß es, falls es entstanden wäre, in dem alkoholischen Filtrat hätte gefunden werden müssen.

Zur Spaltung wurde das aus dem Azid und Toluol erhaltene p-Chlorbenzolsulfon-o-toluidid mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 110° erhitzt. Der klare Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand, das gebildete p-chlorbenzolsulfonsaure o-Toluidin, in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und die abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen.

Die natronalkalische Lösung, welche das Natriumsalz der p-Chlorbenzolsulfonsäure enthalten mußte, wurde mit

[1]) Baxter und Chattaway, Journ. Chem. Soc. **107**, 1822 (1915).
[2]) Ebenda, S. 1823; Schmp. 88°.

Salzsäure neutralisiert, zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Phosphorpentachlorid eine halbe Stunde auf dem Wasserbad digeriert. Nach dem Versetzen mit Wasser blieb p-Chlorbenzolsulfonchlorid krystallinisch zurück; dieses wurde durch Umkrystallisieren aus Äther gereinigt und zur weiteren Identifizierung noch, wie S. 340 beschrieben, in das Sulfonazid übergeführt.

Die ätherische Lösung des o-Toluidins wurde abdestilliert und das zurückgebliebene Öl $^1/_4$ Stunde mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Versetzen mit Wasser und Abstumpfen der überschüssigen Säure mit Soda schied sich nach dem Einengen und Erkalten Acetyl-o-toluidid[1]) in Krystallen ab. Schmp. 110°; ebenso Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat. Zum weiteren Nachweis wurde ein anderer Teil des erhaltenen o-Toluidins durch Erwärmen mit p-Chlorbenzolsulfonchlorid in p-Chlorbenzol-o-toluidid zurückverwandelt. Schmp. 110°; ebenso Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat.

p-Chlorbenzolsulfonazid und p-Xylol

5 g Azid gaben nach sechsstündigem Kochen mit 50 g reinem p-Xylol 558 ccm Gas; berechnet 600 ccm Stickstoff. Die Lösung hatte sich rasch dunkel gefärbt. Das p-Xylol wurde im Vakuum abdestilliert und der Rest durch Wasserdampf entfernt. Das Kondenswasser enthielt kein p-Chlorbenzolsulfonamid. Beim Erwärmen des schwarzen, harzigen Rückstandes mit verdünnter Natronlauge löste sich die Hauptmenge klar auf. Aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern mit Salzsäure p-Chlorbenzolsulfon-p-xylidid,

$$Cl.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2,$$

als dichte, krystallinische Masse aus. Das Rohprodukt wurde in Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und nach dem Einengen durch vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser wieder gefällt. Ausbeute: 3,5 g vom Schmp. 105°, der nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 114° stieg. Die reine Substanz bildet dicke, doppelbrechende Blättchen, die in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich sind. Auch in Natronlauge ist die Verbindung leicht löslich; versetzt man

[1]) Alt, Ann. Chem. 252, 319 (1889).

die Lösung in verdünnter Lauge mit konzentrierter, so scheidet sich das Natriumsalz krystallinisch ab.

Zur Spaltung wurde das p-Xylidid mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Versetzen der erhaltenen Lösung mit Wasser fiel p-chlorbenzolsulfonsaures p-Xylidin in reichlicher Menge krystallinisch aus. Zur Entfernung der Salzsäure wurden Lösung und Niederschlag auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Rückstand löste sich in heißem Wasser auf; beim Abkühlen fiel p-chlorbenzolsulfonsaures p-Xylidin in langen Nadeln vom Schmp. 238° aus.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das so erhaltene Salz mit Natronlauge zerlegt, das ölig abgeschiedene p-Xylidin mit Äther aufgenommen, der Äther nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert und die zurückbleibende Base durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das bekannte Acetyl-xylidid[1]) vom Schmp. 139,5 übergeführt, das bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0,0635 g gaben 4,8 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$ (163,16):		Gefunden:
N	8,58	8,48%

Die natronalkalischen Lösung wurde nach dem Neutralisieren mit Salzsäure zur Trockne verdampft und das so erhaltene Natriumsalz der p-Chlorbenzolsulfonsäure, wie oben angegeben, in das Chlorid und schließlich in das Azid übergeführt.

p-Chlorbenzolsulfonazid und Naphthalin

5 g Azid wurden mit 50 g Naphthalin während 5 Stunden auf 140° erhitzt; erhalten 570 ccm, berechnet 600 ccm Stickstoff. Das überschüssige Naphthalin wurde im Dampfstrom verjagt. Beim Einengen des Kondenswassers blieb kein p-Chlorbenzolsulfonamid zurück. Das dunkle, harzige Reaktionsprodukt wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat krystallisierte nach dem Einengen p-Chlorbenzolsulfon-α-naphthalid,

$$Cl.C_6H_4.SO_2.NH.C_{10}H_7,$$

in farblosen Nädelchen aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 189,5° schmolzen. Die Substanz ist in Natronlauge

[1]) Schaumann, Ber. 11, 1538 (1878).

leicht löslich und wird aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure wieder abgeschieden.

0,2960 g gaben 11,8 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2NClS$ (317,65):		Gefunden:
N	4,41	4,55 %

Zum Vergleich wurde die bisher unbekannte Verbindung auch aus p-Chlorbenzolsulfonchlorid und α-Naphthylamin dargestellt. 5 g Sulfochlorid und 7 g α-Naphthylamin wurden fein gepulvert und auf dem Wasserbad erhitzt. Die Masse schmolz zunächst, erstarrte dann aber sofort wieder. Nach halbstündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch mit verdünnter heißer Salzsäure ausgezogen. Das zurückbleibende α-Naphthalid wurde zuerst durch Umfällen aus natronalkalischer Lösung mit Salzsäure und dann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 190°; ebenso Mischschmelzpunkt mit der aus dem Azid und Naphthalin erhaltenen Verbindung.

p-Chlorbenzolsulfon-β-naphthalid wurde analog aus dem Sulfochlorid und β Naphthylamin durch Erwärmen im Ölbad auf 130° dargestellt. Es schmilzt bei 134°. Ein Mischschmelzpunkt mit der aus dem Azid erhaltenen Substanz ergab eine beträchtliche Depression.

Zur Spaltung wurde die aus dem Azid dargestellte Verbindung mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure im Rohr 16 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen war schwacher Druck vorhanden. Der Rohrinhalt, ein Krystallkuchen, zeigte schwachen Geruch nach Schwefeldioxyd und war in Wasser bis auf eine leichte Trübung löslich. Letztere wurde in Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des Äthers als Chlorbenzol erkannt. Die salzsaure Lösung wurde nach dem Ausäthern zur Trockne eingedampft, wobei p-chlorbenzolsulfonsaures α-Naphthylamin zurückblieb. Die Lösung des Rückstands in heißem Wasser schied auf Zusatz von Natronlauge α-Naphthylamin ab, das, mit Äther aufgenommen, nach dem Verdampfen des Äthers durch seinen Schmp. 60° und weiter durch die Überführung in p-Chlorbenzolsulfon-α-naphthalid vom Schmp. 189,5° charakterisiert wurde. Das in der natronalkalischen Lösung noch enthaltene Natriumsalz der p-Chlorbenzolsulfonsäure wurde wie früher in das Chlorid (Schmelzpunkt 53°) und das Azid (Schmp. 39°) übergeführt.

p-Chlorbenzolsulfonazid und Anilin

10 g Azid gaben mit 100 g Anilin bei 12 stündigem Erhitzen auf 125° fast die berechnete Menge Stickstoff (1200 ccm). Beim Erkalten zeigten sich fest im Kolbenhals sitzende Nadeln von Ammoniumazid, das einerseits mit Natronlauge Ammoniak, andererseits mit Silbernitrat explosives Silberazid lieferte Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Anilins im Vakuum und Entfernung der letzten Reste mittels Wasserdampf wurde das leicht gefärbte Kondenswasser noch heiß von dem schwarzen, öligen Rückstand abgegossen. Beim Erkalten schieden sich braun gefärbte Krystalle von p-Chlorbenzolsulfonamid aus der wäßrigen Lösung aus. Durch mehrmaliges Ausziehen des Reaktionsproduktes mit heißem Wasser wurden noch weitere Mengen Sulfamid erhalten. Gesamtausbeute 2 g. Das Rohprodukt gab beim Umkrystallisieren aus Wasser weiße Blättchen vom Schmp. 143°. Ein zum Vergleich auf anderem Wege[1]) dargestelltes Präparat schmolz bei derselben Temperatur. Auch der Mischschmelzpunkt blieb konstant.

Das in heißem Wasser unlösliche Öl ging bei mehrmaligem Ausziehen mit warmer verdünnter Natronlauge bis auf wenig einer humusartigen Schmiere völlig mit brauner Farbe in Lösung. Aus dem Filtrat fiel mit verdünnter Salzsäure p-Chlorbenzolsulfonanilid noch gelbgefärbt aus, das nach dem Umkrystallisieren helle Blätter vom Schmp. 104° bildete. Ausbeute: 2 g. Ein zum Vergleich aus dem Sulfonchlorid und Anilin dargestelltes Präparat[2]) zeigte denselben Schmelzpunkt. Der Mischschmelzpunkt lag gleichfalls bei 104°.

Das salzsaure Filtrat vom Anilid wurde mit Natronlauge unter Kühlung genau neutralisiert; dabei fiel das Anlagerungsprodukt, p-Chlorbenzolsulfon-o-phenylendiamin,

$$Cl.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_4.NH_2,$$

in schwach gelben Flocken aus. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden schöne, weiße Nadeln erhalten, welche bei 116° schmelzen; die Schmelze wird erst einige Grade höher völlig klar. Ausbeute: 2 g.

---

[1]) Goslich, Ann. Chem. **180**, 106 (1875).
[2]) Wallach und Huth, Ber. **9**, 426 (1876).

0,2100 g gaben 17,9 ccm N bei 15° und 745 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_2N_2ClS$ (282,65):		Gefunden:
N	9,91	9,85 %

Zur Spaltung wurde die Substanz mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt, eine schön grüne Krystallmasse, ging beim Erwärmen klar in Lösung. Diese wurde auf dem Wasserbad eingedampft, der krystalline Rückstand, das p-chlorbenzolsulfonsaure o-Phenylendiamin, mit Wasser aufgenommen und mit Natronlauge kurze Zeit erwärmt. Die frei gewordene Base wurde mit Äther ausgeschüttelt und blieb beim Verdampfen des Äthers als schwach gefärbtes Öl zurück, das bald tafelförmig erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden große Tafeln erhalten, welche den Schmp. 102° des o-Phenylendiamins besaßen. Zur weiteren Charakterisierung wurde daraus nach den Angaben von Hinsberg[1]) durch Kondensation mit p-Nitrobenzaldehyd Dinitrodibenzyliden-o-phenylendiamin dargestellt, das aus Chloroform in gelben Nadeln vom angegebenen Schmp. 222° krystallisierte. Das in der alkalischen Lösung enthaltene Natriumsalz der p-Chlorbenzolsulfonsäure wurde endlich wieder durch die Überführung in das Chlorid (Schmp. 53°) und weiter in das Azid (Schmp. 39°) identifiziert.

p-Chlorbenzolsulfonazid und Monomethylanilin

10 g Azid lieferten, am Verdrängungsapparat mit 100 g Monomethylanilin 12 Stunden auf 125—130° erhitzt, die berechnete Menge, 1200 ccm, Stickstoff. Nach dem Abdestillieren des Methylanilins im Vakuum und Entfernung der letzten Reste mit Wasserdampf wurde das über dem schwarzen Rückstand stehende Kondenswasser noch heiß abgegossen, worauf sich beim Erkalten p-Chlorbenzolsulfonamid in violetten Blättchen ausschied. Der Rückstand wurde zur Extraktion des Sulfamids noch zweimal mit Wasser ausgekocht. Im ganzen wurden 3 g Sulfamid erhalten.

Aus dem im Wasser unlöslichen schwarzen Rückstand

[1]) Ber. 27, 2191 (1894).

wurde darauf das Anlagerungsprodukt, das p-Chlorbenzolsulfon-o-aminomethylanilin,

$$Cl.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_4.NH.CH_3,$$

mit Natronlauge ausgezogen. Die gelbe alkalische Lösung wurde angesäuert, die entstandene Trübung abfiltriert und dann mit Natronlauge genau neutralisiert. Die abgeschiedenen gefärbten Flocken wurden abgesaugt, nochmals in Salzsäure gelöst und wieder durch genaues Neutralisieren mit Natronlauge gefällt. Durch Umlösen aus heißem verdünntem Alkohol wurden schöne Nadeln vom Schmp. 178° erhalten. Die Substanz ist in Alkalien und in Mineralsäuren leicht löslich; mit konz. Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz aus, das auf Zusatz von Wasser wieder in Lösung geht. Von Alkohol und Äther wird die Verbindung leicht aufgenommen.

0,1196 g gaben 10,0 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_2N_2ClS$ (296,67):		Gefunden:
N	9,44	9,43 %

Zur Spaltung wurde die Substanz mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 120° erhitzt und die klare Lösung zur Trockne eingedampft. Der weiße Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge kurz erwärmt und das abgeschiedene o-Aminomethylanilin mit Äther aufgenommen. Die beim Verdunsten der ätherischen Lösung als dunkles Öl zurückbleibende Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die salzsaure Lösung im Exsiccator eingeengt. Dabei fielen große Prismen des Hydrochlorids aus, die, mit Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert, nunmehr weiße Prismen vom Schmp. 191° lieferten.[1]) Das Salz färbte sich bereits nach wenigen Stunden rötlich. Zur Identifizierung wurde daraus wieder die freie Base und hieraus das bekannte Kondensationsprodukt mit o-Nitrobenzaldehyd dargestellt, das, aus Äther umkrystallisiert, gelbe Nädelchen vom Schmp. 144° bildete.[2]) Das Filtrat vom salzsauren o-Aminomethylanilin wurde mit Eisenchlorid versetzt. Eine Rotfärbung, wie sie für die p-Verbindung[3]) charakte-

[1]) O. Fischer, Ber. **25**, 2841 (1892). [2]) Ebenda S. 2842.
[3]) Bernthsen u. Goske, Ber. **20**, 930 (1887).

ristisch ist, trat nicht ein. Das in der alkalischen Lösung enthaltene Natriumsalz der p-Chlorbenzolsulfonsäure wurde wieder in das Chlorid (Schmp. 53°) und weiter in das Azid (Schmp. 39°) übergeführt.

p-Chlorbenzolsulfonazid und Dimethylanilin

13 g Azid wurden mit der zehnfachen Menge Dimethylanilin so lange auf 130° erhitzt, bis sich ungefähr die berechnete Menge Stickstoff (1500 ccm) entwickelt hatte. Nach Entfernung des Dimethylanilins aus der dunklen Lösung durch Destillation im Vakuum und hierauf mit Wasserdampf schied sich beim Einengen des Kondenswassers p-Chlorbenzolsulfonamid in violetten Blättchen aus; durch zweimaliges Auskochen des harzigen, dunklen Rückstandes wurden noch weitere Mengen erhalten. Gesamtausbeute: 6 g. Schmp. 143°; ebenso Mischschmelzpunkt mit einem synthetisch dargestellten Präparat. Die schwarze Reaktionsmasse enthielt p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan,

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2,$$

und das Anlagerungsprodukt p-Chlorbenzolsulfonaminodimethylanilin,

$$Cl.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

Zur Trennung digeriert man den harzigen, dunklen Rückstand nach dem Ausziehen mit Wasser mit verdünnter Natronlauge, um p-Chlorbenzolsulfonaminodimethylanilin in Lösung zu bringen.

Die alkalische Lösung wurde abgegossen, das ungelöste dunkle Öl mit Wasser gewaschen, mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung filtriert, nach dem Waschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der dunkle, ölige Rückstand erstarrte auf Zusatz von wenig Alkohol. Nach dem Abpressen der dunklen, krystallinen Masse auf Ton wurde sie in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Beim Einengen des Filtrats krystallisierte p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethan in glänzenden, hellgelben Schuppen vom Schmp. 91° aus. Ausbeute 4 g. Der Körper zeigte die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

0,1420 g gaben 14,2 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$ (254,27):		Gefunden:
N	11,03	11,15 %

Aus der vom Tetramethyldiaminodiphenylmethan getrennten natronalkalischen Lösung wurde das p-Chlorbenzolsulfonaminodimethylanilin durch genaues Neutralisieren mit Salzsäure — Farbenumschlag von gelb in rot — in Flocken gefällt. Das Rohprodukt wurde zunächst aus verdünntem Alkohol und dann nochmals aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen schönen, weißen Nadeln zeigten auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren keinen konstanten Schmelzpunkt. Dieser schwankte vielmehr zwischen 105 und 120°. Wie sich aus der unten folgenden Spaltung ergibt, lag ein Gemisch der o- und p-Verbindung vor. Ausbeute: 2,8 g.

0,1325 g gaben 11,0 ccm N bei 23° und 747 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}O_2N_3ClS$ (309,69):		Gefunden:
N	9,04	9,17 %

Zur Spaltung wurde das Gemisch mit 10 Teilen konz. Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 120° erhitzt. Der beim Verdampfen des Rohrinhalts auf dem Wasserbad erhaltene Rückstand wurde in Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, nach dem Verdampfen des Äthers in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung im Exsiccator eingedampft. Hierbei schieden sich säulenförmige Krystalle eines Hydrochlorids aus, das nach dem Waschen mit wenig kaltem und nochmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den in der Literatur[1]) für salzsaures o-Aminodimethylanilin angegebenen Schmp. 186° zeigte. Zur weiteren Charakterisierung wurde daraus mit Natronlauge die Base wieder in Freiheit gesetzt und in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in das Pikrat übergeführt; dieses bildete Nadeln, die gleichfalls den angegebenen Schmp. 137° zeigten.[2])

Das alkoholische Filtrat des Hydrochlorids der o-Verbindung enthielt noch das der isomeren p-Verbindung. Beim Erwärmen der Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge

[1]) Pinnow, Ber. 32, 1668 (1899).
[2]) Ebenda.

schied sich eine braune, harzige Masse ab, die mit Äther aufgenommen, nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers das bekannte Benzoyl-p-aminodimethylanilin in langen Nadeln vom Schmp. 228° lieferte.[1]) Letzteres wurde zur Identifizierung durch Kochen mit konz. Salzsäure in Benzoesäure und p-Aminodimethylanilin gespalten. Die ausgeschiedene Benzoesäure wurde abfiltriert; das Filtrat gab mit Schwefelwasserstoff und Eisenchloridlösung sehr stark die bekannte Methylenblaureaktion.

In der alkalischen Lösung befand sich nach dem Ausäthern der beiden Aminodimethylaniline noch das Natriumsalz der p-Chlorbenzolsulfonsäure. Es wurde wie sonst in das Chlorid (Schmp. 53°) und weiter in das Azid (Schmp. 39°) übergeführt.

p-Chlorbenzolsulfonazid und Pyridin

80 g Azid wurden mit 800 g Pyridin im Ölbad 35 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei die theoretische Menge Stickstoff (1200 ccm) erhalten wurde. Nach dem Abdestillieren des Pyridins im Vakuum wurde der braune Rückstand mehrere Male mit warmer verdünnter Salzsäure ausgezogen und das Filtrat so lange mit einer kaltgesättigten wäßrigen Pikrinsäurelösung versetzt, als noch Fällung eintrat. Das in kleinen, dunkelgelben Prismen ausgeschiedene Pikrat des p-Chlorbenzolsulfonaminopyridins,

$$Cl.C_6H_4.SO_2.NH.C_5H_4N,\ C_6H_2(NO_2)_3OH,$$

wurde aus Aceton umkrystallisiert. Es war danach hellgelb und schmolz bei 191°. Die Ausbeute (40 g) war überraschend gut.

0,1392 g gaben 0,2080 g CO_2 und 0,0321 g H_2O.
0,2735 g „ 34,3 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_9N_5ClS$ (498,75):		Gefunden:
C	40,92	40,75 %
H	2,36	2,58 „
N	14,07	13,95 „

Zur Spaltung wurden 10 g Pikrat mit 20 ccm konz. Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen war

[1]) Börnstein, Ber. 29, 1482 (1896).

schwacher Überdruck wahrnehmbar. Der Rohrinhalt mit der in großen Blättern ausgeschiedenen Pikrinsäure wurde zur Trockne verdampft. Das zurückbleibende gelbe Öl erstarrte auf Zusatz von Wasser zu einem krümeligen Körper, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Das Filtrat enthielt neben p-Chlorbenzolsulfonsäure Chlorammonium. Mit Natronlauge wurde daraus Ammoniak und Pyridin in Freiheit gesetzt, abdestilliert und in verdünnter Salzsäure aufgefangen; das Destillat gab mit Natronlauge und Nesslers Reagens einen reichlichen Niederschlag. Durch Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Salzsäure und Eindampfen wurde neben Kochsalz das Natriumsalz der p-Chlorbenzolsulfonsäure erhalten, das wieder durch die Umwandlung in das Chlorid und Azid charakterisiert wurde.

Der gelbe, krümelige Körper wurde zur Reinigung aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisiert und bildete danach große, lanzettartige, Nadeln vom Schmp. 154°, der sich bei weiterem Umlösen nicht erhöhte.

I. 0,2206 g gaben 0,3416 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.
0,0687 g „ 13,5 ccm N bei 21° und 748 mm.
II. 3,946 mg „ 6,080 mg CO_2 und 1,270 mg H_2O.
0,0609 g „ 11,8 ccm N bei 17° und 740 mm.
III. 3,944 mg „ 6,066 mg CO_2 und 1,274 mg H_2O.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C	42,24	42,03	41,96 %
H	2,81	3,60	3,42 „
N	21,90	21,75	—

Obige Analysen paßten weder auf Aminopyridinpikrat, noch auf das bekannte Pikrat des Pyridins selbst, das auf 1 Mol. Base 1 Mol. Pikrinsäure enthält, und von dem die Substanz sich auch in ihren Eigenschaften wesentlich unterschied, noch auf anders zusammengesetzte Pyridinpikrate (1 Mol. Base auf 2 Mol. Pikrinsäure oder 2 Mol. Base auf 1 Mol. Pikrinsäure). Die Substanz war auch nicht etwa Pikrylpyridid, dessen Chlorid Zincke[1]) durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Pyri-

[1]) Dies. Journ. [2] 85, 217 (1912).

din früher erhielt; das nach seinen Angaben bereitete Pikrylpyridiniumchlorid,

$$C_5H_5N\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_3\\Cl\end{matrix},$$

bildete ein fast weißes Krystallpulver vom Schmp. 128–129°.

Ber. für Aminopyridinpikrat:	C	40,9	H	2,8	N	21,7 %
„ „ 1 Mol. Pyr. + 1 Mol. Pikr.:	C	42,8	H	2,6	N	18,2 „
„ „ 1 Mol. Pyr. + 2 Mol. Pikr.:	C	37,9	H	2,2	N	18,2 „
„ „ 2 Mol. Pyr. + 1 Mol. Pikr.:	C	49,6	H	3,3	N	18,1 „
„ „ Pikrylpyridid:	C	45,5	H	2,1	N	19,3 „
Gef. im Durchschnitt:	C	42,1	H	3,2	N	21,8 „

Zur Ermittlung der Konstitution wurde das erhaltene Pikrat vom Schmp. 154° mit Alkalien und mit Salzsäure gespalten. Die Substanz blieb mit der zehnfachen Menge Natronlauge in der Kälte unverändert, beim Erwärmen löste sie sich auf unter Dunkelfärbung und deutlichem Geruch nach Pyridin. Dieses wurde nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung gab auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäure das bekannte Pyridinpikrat[1]) vom Schmp. 162°, das außerdem noch durch den Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat identifiziert wurde.

Nach fünfstündigem Erhitzen von 1 g des Körpers vom Schmp. 154° mit 5 g Salzsäure im Rohr auf 120° war beim Erkalten Pikrinsäure in großen, schönen Blättern auskrystallisiert, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 122° schmolzen; auch der Mischschmelzpunkt mit reiner Pikrinsäure wurde bei dieser Temperatur gefunden. Das salzsaure Filtrat wurde nach dem Einengen mit Natronlauge alkalisch gemacht, das abgeschiedene Pyridin mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit ätherischer Pikrinsäure wieder als Pikrat vom Schmp. 162° identifiziert.

Bei einer nochmals quantitativ durchgeführten Spaltung mit Salzsäure wurden 69,2% Pikrinsäure gefunden, während sich für das normale Pyridinpikrat 74,3% Pikrinsäure berechnen. Die Verbindung enthält also Pyridin und Pikrinsäure doch nahezu im Verhältnis 1:1. Die Aufklärung der Konstitution gelang nicht.

[1]) Ladenburg, Ann. Chem. 247, 5 (1888).

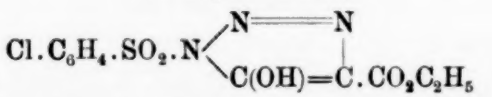
p-Chlorbenzolsulfonazid und Chinolin

10 g Azid wurden mit 100 g Chinolin am Verdrängungsapparat 12 Stunden auf 130—140° erhitzt; dabei entwickelte sich annähernd die theoretische Menge Stickstoff, nämlich 1200 ccm. Beim Abkühlen bildeten sich im Kolbenhals und Kühler lange Nadeln von Ammoniumazid, die wie S. 348 identifiziert wurden. Nach dem Abdestillieren des Chinolins im Vakuum und dann mit Wasserdampf blieb ein spröder, pechartiger Körper zurück, der nach dem Abgießen des Kondenswassers noch zweimal mit heißem Wasser ausgezogen wurde. Aus den wäßrigen Auszügen schied sich beim Eingengen p-Chlorbenzolsulfonamid in großen Blättern vom Schmp. 143° und in einer Menge von 4,5 g aus.

Der pechartige Körper ging mit Salzsäure teilweise unter Braunfärbung in Lösung. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich aus der Lösung ein Öl aus, das sich beim Stehen am Boden ansammelte, aus dem aber durch Lösen in Alkohol auch nach wochenlangem Stehen keine krystallinische Verbindung erhalten werden konnte. Das klare natronalkalische Filtrat gab bei genauem Neutralisieren mit Salzsäure nur wenig eines in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen, weißgelben, flockigen Körpers, der wegen seiner geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

p-Chlorbenzolsulfonazid und Malonester[1])

1-p-Chlorbenzolsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol,



I. Bei 8stündigem Erhitzen von 5 g p-Chlorbenzolsulfonazid (1 Mol.) mit 7,5 g Malonsäurediäthylester (2 Mol.) unter 20—25 mm Druck auf 110° trat weder Gasentwicklung noch sonst eine Veränderung ein. Der Malonester wurde darauf bei etwa 15 mm abdestilliert. Die zurückbleibende bräunliche Masse erstarrte beim Erkalten und erwies sich nach dem Ab-

[1]) Die folgenden Versuche wurden von Herrn Rudolf Fingado ausgeführt.

pressen auf Ton durch Mischschmelzpunkt (39°) und Verpuffen beim Erhitzen auf dem Spatel als unverändertes p-Chlorbenzolsulfonazid, von dem so 4,8 g zurückgewonnen wurden.

II. 0,55 g Natrium wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und 3,6 g Malonsäurediäthylester (1 Mol.) hinzugefügt. Unter Kühlung wurde in die Lösung des Natriummalonesters allmählich eine konz. alkoholische Lösung von 5 g p-Chlorbenzolsulfonazid (1 Mol.) eingetragen, wobei sich die Mischung intensiv gelb färbte. Nach halbstündigem Kochen wurde der Alkohol zu $^2/_3$ abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und überschüssiger Malonester und unangegriffenes Azid durch Ausäthern entfernt; dabei schied sich ein Teil des gebildeten Oxytriazols als Natriumsalz ab. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde aus der klaren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure das freie Oxytriazol oder Triazolon bzw. der isomere Diazoester[1]) ausgefällt und nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert. Prächtige, schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 95°.

0,0976 g gaben 11,2 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5N_3ClS$ (331,5):		Gefunden:
N	12,67	12,85 %

Natriumsalz. Entsteht, wie bereits erwähnt, unmittelbar bei der Kondensation von p-Chlorbenzolsulfonazid mit Natriummalonester sowie weiter beim Erwärmen des freien Triazolon- bzw. isomeren Diazoesters mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Die beim Verdampfen des Alkohols zurückbleibende gelbe Masse wird aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz bildet schöne, gelblichgrüne Nadeln. In Wasser ist es wenig, in heißem Alkohol dagegen sehr leicht löslich.

0,2512 g gaben 0,0501 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_9O_5N_3ClSNa$ (353,5):		Gefunden:
Na	6,50	6,47 %

[1]) Vgl. dazu S. 310.

IV. Umsetzungen des m-Benzoldisulfonazids

Von **Theodor Curtius†** und **Henry Meier**[1])

m-Benzol-disulfon-azid, $C_6H_4(SO_2.N_3)_2$

10 g Natriumazid werden in wenig kaltem Wasser gelöst, 60 ccm Alkohol hinzugefügt, wobei das Salz noch gelöst bleiben muß, und das Gemisch langsam unter Umschütteln in eine Lösung von 10 g m-Benzoldisulfonchlorid (Kahlbaum) eingetragen. Unter leichter Erwärmung fällt das Azid als weißer Niederschlag aus. Das Filtrat liefert beim Verdünnen mit Wasser noch eine weitere Menge. Gesamtausbeute: 7,4 g, entsprechend 70% der Theorie. Das fast völlig chlorfreie Rohprodukt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Das reine Azid bildet farblose Blättchen, die bei 82° schmelzen und bei höherem Erhitzen verpuffen. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

0,1055 g gaben 27,4 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_6H_4O_4N_6S_2$ (288,24):		Gefunden:
N	29,16	29,24 %

Bei längerem Erhitzen mit starker Natronlauge auf dem Wasserbade wird das Azid allmählich verseift; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure geht beim Destillieren Stickstoffwasserstoff über, der in üblicher Weise als explosives Silberazid nachgewiesen wurde.

Das Azid wurde ferner auch aus dem Hydrazid und salpetriger Säure dargestellt.

m-Benzol-disulfon-hydrazid, $C_6H_4(SO_2.NH.NH_2)_2$

9 g Hydrazinhydrat werden mit 4,5 ccm Wasser verdünnt und 10 g fein pulverisiertes m-Benzoldisulfonchlorid unter Kühlung und Umrühren eingetragen. Nach 6—8 stündigem Stehen wird der ausgeschiedene Krystallbrei, der noch etwas Chlorid enthält, auf Ton abgepreßt und schnell aus heißem

---

[1]) Vgl. Henry Meier, „Über die Zwischenprodukte bei der Synthese von α-Aminosäuren aus Malonsäuren und über einige Reaktionen mit starren Säureaziden". Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

Wasser umkrystallisiert. Das ölige Chlorid bleibt beim Filtrieren der heißen Lösung auf dem Filter zurück. Das Hydrazid bildet ein weißes Krystallpulver, das bei 145° unter Gasentwicklung schmilzt. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, fast ganz unlöslich in Äther. Ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden schon in der Kälte reduziert.

0,1534 g gaben 0,1513 g CO_2 und 0,0507 g H_2O.
0,1827 g „ 34,6 ccm N bei 22° und 758 mm.
0,1210 g „ 0,2138 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_4S_2$ (266,27):		Gefunden:
C	27,05	26,92 %
H	3,79	3,70 „
N	21,06	21,31 „
S	24,09	24,27 „

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Hydrazid unter Gasentwicklung. 0,9012 g gaben aber so nach mehrstündigem Kochen nur 50 ccm Gas, während bei vollständigem Zerfall in m-Benzoldisulfonsäure, Stickstoff und Wasserstoff [1]) 325 ccm Gas zu erwarten waren. Die wäßrige Lösung hinterließ beim Eindampfen eine hygroskopische, bräunliche Masse, die nicht näher untersucht wurde.

Silbernitratverbindung. Scheidet sich aus einer Lösung des Hydrazids in viel Alkohol auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung als weißer Niederschlag aus und wird schon beim Absaugen und Waschen mit Alkohol leicht dunkel.

0,1062 g gaben 0,0516 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_4S_2$, $2\,AgNO_3$ (606,05):		Gefunden:
Ag	35,6	36,57 %

Dibenzalverbindung. Eine Lösung des Hydrazids in viel warmem Wasser wird mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt, der weiße Niederschlag nach dem Erkalten abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, dünne Täfelchen vom Schmp. 171°.

0,1239 g gaben 14,0 ccm N bei 20° und 751 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_4N_4S_2$ (442,40):		Gefunden:
N	12,67	12,71 %

[1]) Vgl. Raschig, Z. f. ang. Chem. 23, I, 972 (1910).

Diacetonverbindung. Bleibt beim Eindunsten der Lösung des Hydrazids in wenig reinem Aceton im Vakuum als weißes Pulver zurück. Zur Analyse wurde die Substanz aus Aceton umkrystallisiert. Sie enthielt danach $^1/_2$ Mol. Krystallaceton. Schmp. 149° unter Zersetzung.

I. 0,1174 g gaben 0,1847 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.
0,1531 g „ 20,5 ccm N bei 23° und 748 mm.
II. 0,1212 g „ 16,5 ccm N bei 24° „ 750 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{18}O_4N_4S_2 + {}^1/_2C_3H_6O$ (375,39):	Gefunden: I.	II.	
C	43,17	42,92	—	%
H	5,64	5,99	—	„
N	14,93	14,77	14,99	„

m-Benzoldisulfonazid aus dem Hydrazid

Das Hydrazid wird in stark verdünnter Salzsäure gelöst, von Spuren ungelöster Substanz abfiltriert und das klare Filtrat mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Das Azid scheidet sich sofort als weißer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 82°, die auch alle anderen Eigenschaften der nach dem vorigen durch direkte Umsetzung des Chlorids mit Natriumazid dargestellten Substanz zeigten.

m-Benzoldisulfonazid und p-Xylol

5 g Azid wurden mit 50 g p-Xylol im Verdrängungsapparat ungefähr 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Erhalten wurden im Durchschnitt 730 ccm Stickstoff; berechnet 780 ccm. Das Sperrwasser reagierte neutral, gab mit Silbernitrat keine Fällung von Silberazid und mit Chlorbarium und Bromwasser kein Bariumsulfat (Abwesenheit von schwefliger Säure). Nach dem Erkalten hatte sich an den Wandungen des Kolbens ein brauner, harziger Körper abgesetzt, während die Xylollösung fast farblos war. Das überschüssige Xylol wurde abdestilliert und die letzten Reste mit Wasserdampf verjagt. Das Kondenswasser reagierte sauer. Der ungelöste feste Rückstand löste sich in warmer verdünnter Natronlauge bis auf geringe Spuren auf. Aus dem Filtrat fiel beim genauen Neutralisieren mit Salzsäure ein brauner Körper aus, der nach dem Trocknen

bei 80° zu erweichen begann und gegen 125° geschmolzen war. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht; auf Zusatz von Wasser fiel aber der Körper wiederum mit brauner Farbe aus. Auch durch Kochen der alkalischen Lösung mit Tierkohle und nachheriges Ansäuern trat keine Entfärbung ein. Bei der Analyse wurde bedeutend weniger Stickstoff gefunden, als sich für das Anlagerungsprodukt, das m-Benzoldisulfondi-p-xylidid berechnet,

$$C_6H_4[SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2.$$

0,2527 g gaben 8,7 ccm N bei 16° und 750 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_4N_2S_2$ (444,44):		Gefunden:
N	6,31	3,94 %

Zur Reinigung wurde das braune Rohprodukt mit Alkohol ausgekocht und die filtrierte Lösung mit Wasser partiell gefällt. Die so erhaltenen, immer noch schmierigen Produkte wurden mit kalter, verdünnter Natronlauge aufgenommen. Mit Salzsäure fiel nunmehr ein festes, wesentlich helleres Produkt aus, das nach dem Abfiltrieren und Trocknen ein amorphes Pulver bildete und gegen 60° erweichte (Analyse I). Bei einem zweiten Versuch wurde das Rohprodukt wieder mit Alkohol ausgekocht, die Lösung filtriert und eingedampft; der feste, braune Rückstand wurde mit viel Äther digeriert, der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende Körper mit verdünnter Natronlauge aufgenommen, filtriert und unter Eiskühlung mit Salzsäure neutralisiert. Der jetzt heller gefärbte Niederschlag wurde nochmals in Äther gelöst, der Äther verdampft, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge aufgenommen und durch Ausschütteln mit Äther eine fettige Verunreinigung entfernt. Beim Neutralisieren mit Salzsäure fiel nunmehr ein amorphes Pulver aus, das bei 70° erweichte und bei 136° schmolz (Analyse II). Endlich wurde das durch Auskochen des Rohproduktes mit Alkohol erhaltene Filtrat heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt und die sich beim Erkalten bildenden Schmieren abgossen. Durch weitere Fällung mit Wasser wurde so schließlich ein ziemlich heller, nicht mehr schmieriger Körper vom Schmp. 156° erhalten (Analyse III). Die drei gereinigten Proben besaßen jetzt die erwartete Zusammensetzung.

I. 0,1533 g gaben 8,8 ccm N bei 21° und 743 mm.
II. 3,074 mg „ 0,180 ccm N bei 18° und 756 mm.
III. 0,1687 g „ 9,0 ccm N bei 17° und 757 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_4N_2S_2$ (444,44):	Gefunden: I.	II.	III.
N	6,31	6,35	6,83	6,14 %

Zur Spaltung wurde die Substanz mit 20 Teilen konz. Salzsäure 8 Stunden im Rohr auf 110—120° erhitzt. Die braune Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, eine geringe schwärzliche Ausscheidung abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der feste Rückstand wurde mit Natronlauge übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl löste sich in verdünnter Salzsäure klar auf. Die Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene farblose Salz schmolz bei 215° und erwies sich durch die Analyse als p-Xylidinhydrochlorid, dessen Schmp. zu 228°[1]) angegeben wird.

4,167 mg gaben 0,333 ccm N bei 20° und 754 mm.

	Berechnet für $C_8H_{11}N$, HCl (157,61):	Gefunden:
N	8,9	9,2 %

Zur weiteren Identifizierung wurde das erhaltene Hydrochlorid in wenig Wasser gelöst und durch Zusatz einer kalten konz. Lösung von Natriumpikrat in p-Xylidinpikrat übergeführt. Dieses fiel als gelber Niederschlag aus und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Übereinstimmung mit einem Vergleichspräparat bei 172—173°. Der Mischschmelzpunkt lag bei derselben Temperatur.

Die bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene alkalische Lösung wurde nach dem Neutralisieren mit Salzsäure völlig eingedampft, die Salzmasse bei 100—150° getrocknet und mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid 20 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben und das gebildete braune m-Benzoldisulfonchlorid mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das Chlorid mit Natriumazid wieder in das Azid übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol S. 358 den angegebenen Schmp. 82° zeigte.

[1]) Ullmann, Ber. **31**, 1699 (1898).

m-Benzoldisulfonazid und Dimethylanilin

5 g Azid wurden mit 50 g frisch destilliertem Dimethylanilin im Ölbade auf 130—135° erhitzt. Dabei wurden durchschnittlich 700—800 ccm Stickstoff erhalten; berechnet 780 ccm. Das Sperrwasser war frei von Stickstoffwasserstoff und von schwefliger Säure. Im Kolben hatten sich von einem Öl durchsetzte blauviolette Krystalle abgeschieden, während die Lösung in der Durchsicht tief rot gefärbt war. Das Dimethylanilin wurde zuerst im Vakuum abdestilliert und der Rest mit Wasserdampf übergetrieben. Das Kondenswasser reagierte neutral. Das in Wasser unlösliche, blaue Öl wurde noch zweimal mit je 40 ccm Wasser ausgekocht. Aus den mit dem Kondenswasser vereinigten wäßrigen Auszügen fielen beim Abkühlen noch hellviolett gefärbte Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle schließlich reines, farbloses m-Benzoldisulfonamid lieferten. Silberglänzende Blätter vom angegebenen Schmelzpunkt 228/229°.[1])

I. 4,640 mg gaben 0,460 ccm N bei 18° und 756 mm.
II. 5,098 mg „ 0,525 ccm N bei 20° „ 747 mm.

	Berechnet für $C_6H_8O_4N_2S_2$ (236,24):	Gefunden: I.	II.
N	11,86	11,57	11,79 %

Der blaue, ölige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, geringe Mengen ungelöster Substanz abfiltriert, die tiefbraunrote Lösung zweimal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und endlich mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Aus dem hinterbleibenden dunkelbraunen Öl schieden sich beim Stehen große, derbe, noch blau gefärbte Krystalle vom Schmp. 85° ab. Die Substanz wurde nach dem Abpressen auf Ton zweimal aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und zeigte darauf den richtigen Schmp. 90° bis 91° des p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylmethans. Erhalten: 1,6 g.

0,1112 g gaben 10,9 ccm N bei 18° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$ (254,29):	Gefunden:
N	11,02	11,15 %

[1]) Körner u. Monselise, Ber. 9, 584 (1876).

Die alkalische Lösung wurde nach dem Ausäthern unter Eiskühlung mit verdünnter Essigsäure genau neutralisiert. Es schieden sich Flocken ab, die sich rasch violett färbten. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde 1,0 g eines hell violetten Pulvers erhalten, das nach vorherigem Erweichen gegen 210° schmolz. Bei der Analyse des Rohproduktes wurde nur etwa halb so viel Stickstoff gefunden, als sich für den erwarteten Anlagerungskörper,

$$C_6H_4[SO_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$$

berechnet.

I. 0,1151 g gaben 6,5 ccm N bei 16° und 758 mm.
II. 0,1132 g „ 6,7 ccm N bei 23° und 752 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_4N_4S_2$ (474,48):		Gefunden: I.	II.
N	11,82	6,53	6,57 %

Versuche, das Produkt durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser zu reinigen, waren erfolglos.

Das Rohprodukt wurde mit konz. Salzsäure 7 Stunden im Rohr auf 110—120° erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert und eingedampft. Eine Probe des Rückstandes gab, in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser und Eisenchlorid keine Methylenblaufärbung. Beim Erwärmen des Rückstandes mit Natronlauge entwickelte sich Ammoniak. Die alkalische Lösung wurde nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdunsten der Rückstand mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten blieb nur ein Öl zurück, aus dem das gut krystallisierende Benzoyl-p-aminodimethylanilin vom Schmp. 228° [1]) nicht isoliert werden konnte.

Anhang

Acetylsulfanilsäureazid und p-Xylol

Die Darstellung der Azide der Acetylsulfanilsäure und der Sulfanilsäure, ihr Verhalten gegen Malonester und andere

[1]) Börnstein, Ber. 29, 1482 (1896).

Reaktionen haben Curtius und Stoll[1]) bereits früher beschrieben. Der nachstehende Versuch, der gleichfalls von Herrn Stoll durchgeführt wurde, zeigt, daß Acetylsulfanilsäureazid auch mit Kohlenwasserstoffen in normaler Weise reagiert.

10 g Acetylsulfanilsäureazid wurden in 70 g reinem, über Natrium getrocknetem p-Xylol 8 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, wobei sich 950 ccm Stickstoff (berechnet 1030 ccm) entwickelten. Die ausgeschiedene schwarze, harzige Masse wurde noch heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel beim Erkalten eine Kruste von Krystallen aus, die aber größtenteils aus unverändertem Azid bestanden. Beim Versuche, den dunklen Rückstand durch Lösen in Alkohol und Kochen mit Tierkohle oder durch Umfällen der alkalischen Lösung mit Säuren zu reinigen, wurden nur amorphe, harzige und dunkelgefärbte Produkte erhalten. Nach längerem Kochen mit Benzol schied sich indessen aus der erhaltenen klaren Lösung eine geringe Menge farbloser Nädelchen ab, die in Alkohol und verdünnten Alkalien leicht, in Benzol und p-Xylol sehr wenig löslich waren und deren Schmelzpunkt nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 230° konstant blieb. Im ganzen konnten so durch wiederholtes Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Benzol nur 0,25 g reine Substanz erhalten werden. Diese erwies sich durch die Analyse und den Zerfall bei der Hydrolyse in Essigsäure, Sulfanilsäure und p-Xylidin als das erwartete Anlagerungsprodukt, das Acetylsulfanilsäure-p-xylidid,

$$CH_3.CO.NH.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_3\,(CH_3)_2.$$

5,688 mg gaben 0,436 ccm N bei 19° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_3N_2S$ (318,16):		Gefunden:
N	8,81	8,97 %

Zur Spaltung wurde die Substanz mit konz. Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 110° erhitzt. Die dunkle, salzsaure Lösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand nach Zusatz von Sodalösung mit Wasserdampf destilliert. Das dabei übergehende Öl zeigte deutlichen Geruch nach p-Xylidin und erstarrte beim Abkühlen zu Krystallen. Es wurde zur Identifizierung in das Pikrat übergeführt. Dieses bildete

[1]) Dies. Journ. [2] **112**, 117 (1925.)

grünlichgelbe Blättchen vom Schmp. 171° unter Zersetzung.[1]) Die bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebene sodaalkalische Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad fast völlig eingeengt und schwach angesäuert; nach längerem Stehen schied sich Sulfanilsäure in farblosen Tafeln mit den bekannten Eigenschaften aus.

V. Umsetzungen des α-Naphthalinsulfonazids

Von **Theodor Curtius†, Hans Bottler**[2]) und **Georg Hasse**[3])

α-Naphthalin-sulfon-azid, $C_{10}H_7.SO_2.N_3$

10 g α-Naphthalinsulfonchlorid (Kahlbaum) werden in 60 ccm Alkohol unter möglichst schwachem Erwärmen gelöst, bis zum beginnenden Auskrystallisieren wieder erkalten gelassen und 6,5 g Natriumazid, in wenig Wasser gelöst, portionsweise hinzugefügt. Das gebildete α-Naphthalinsulfonazid scheidet sich als meist sogleich erstarrendes Öl ab, weitere Mengen werden durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Das Rohprodukt wird auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne, monokline Krystalle; die Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung beträgt 34°. Ausbeute bis zu 85%. Von Säuren und Alkalien wird das Azid langsam verseift. Es schmilzt bei 53° und spaltet von 133° an Stickstoff ab. Bei raschem Erhitzen auf dem Spatel verpufft es unter starker Rauchentwicklung.

0,1843 g gaben 29,5 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7O_2N_3S$ (233):		Gefunden:
N	18,04	17,77 %

---

[1]) Vgl. S. 329.

[2]) Vgl. Hans Bottler, „Über α-Naphthalinsulfonhydrazid und über das Verhalten des β-Naphthalinsulfonazids gegen Kohlenwasserstoffe und Aminbasen". Inaug.-Diss. Heidelberg 1925. Druck von Winter, Heidelberg.

[3]) Vgl. Georg Hasse, „Über die Einwirkung von α-Naphthalinsulfonazid auf Malonester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1925. Druck von Klohe und Silber, Heidelberg.

α-Naphthalin-sulfon-hydrazid, $C_{10}H_7.SO_2.NH.NH_2$

10 g *α*-Naphthalinsulfonchlorid werden unter Erwärmen möglichst rasch in 70 ccm Alkohol gelöst und in eine Lösung von 4,6 g Hydrazinhydrat in wenig Alkohol eingetragen. Die Mischung erwärmt sich und wird noch heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten scheidet sich *α*-Naphthalinsulfonhydrazid als Krystallbrei aus, der abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen wird. Ausbeute: 88 %. Aus wenig heißem Alkohol erhält man farblose, glänzende Nadeln, die bei 123° unter Zersetzung schmelzen. Das Hydrazid läßt sich auch aus heißem Wasser unverändert umkrystallieren, erst bei längerem Kochen damit wird es zersetzt. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehlingsche Lösung nach einigem Stehen oder bei schwachem Erwärmen.

0,1420 g gaben 0,2823 g CO_2 und 0,0558 g H_2O.
0,1274 g „ 14,8 ccm N bei 22° und 746 mm.
0,1235 g „ 0,1319 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ (222):		Gefunden:
C	54,08	54,23 %
H	4,50	4,39 „
N	12,62	12,84 „
S	14,44	14,67 „

Hydrochlorid. Beim Verreiben des Hydrazids mit konz. Salzsäure erstarrt das Gemisch nach vorübergehender Lösung zu einer weißen Masse des Hydrochlorids, die mit Eiswasser gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet wird. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 142°. Das Salz ist in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich und fällt aus diesen Lösungen auch beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas unter Kühlung nicht aus. In wäßriger Lösung tritt Dissoziation ein; das freie Hydrazid scheidet sich wieder ab.

0,1541 g gaben 0,0852 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2S$, HCl (258):		Gefunden:
Cl	13,74	13,68 %

Benzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der warmen alkoholischen Lösung des Hydrazids mit der berechneten Menge Benzaldehyd auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung fast quantitativ ab und bildet nach dem Umlösen aus wenig heißem Alkohol farblose Krystalle, die sich bei 153° unter Gasentwicklung und Braunfärbung zu zersetzen beginnen.

0,1409 g gaben 11,5 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2N_2S$ (310):		Gefunden:
N	9,04	9,09 %

Acetonverbindung. Krystallisiert aus der heißen Lösung des Hydrazids in möglichst wenig Alkohol auf Zusatz überschüssigen Acetons nach dem Erkalten in farblosen, dicken Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren rein sind und bei 165° schmelzen.

0,1574 g gaben 14,9 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ (262):		Gefunden:
N	10,69	10,57 %

α-Naphthalinsulfonazid aus dem Hydrazid

In eine verdünnte alkoholische Lösung von 10 g α-Naphthalinsulfonhydrazid werden 4 g Natriumnitrit in Wasser gelöst eingetragen und das Gemisch mit Essigsäure angesäuert. Beim Schütteln setzt sich die zunächst gebildete Emulsion als gelbes Öl zu Boden, das beim Abkühlen erstarrt und auf Ton abgepreßt wird. Das so gewonnene α-Naphthalinsulfonazid war völlig identisch mit dem nach dem obigen aus dem Chlorid und Natriumazid dargestellten Körper und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gleichfalls bei 53°.

α-Naphthalinsulfonazid und p-Xylol

10 g α-Naphthalinsulfonazid wurden in 100 g reinem trocknem p-Xylol zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbte sich allmählich dunkel. Nach 6 stündigem Kochen wurden etwa 1000 ccm Stickstoff erhalten; berechnet 1050 ccm. Aus der von ausgeschiedenen braunen Flocken heiß abfiltrierten Lösung setzte sich beim Erkalten am Boden des Gefäßes eine dunkle Kruste von Krystallen ab. Diese wurden abgesaugt, mit p-Xylol gewaschen und zweimal aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Substanz bildete danach schwach gelbliche, dicke Krystalle vom Schmp. 159° und erwies sich durch Analyse und hydrolytischen Zerfall als das erwartete Anlagerungsprodukt, α-Naphthalinsulfon-p-xylidid,

$$C_{10}H_7.SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2.$$

Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Benzol. Von Sodalösung oder verdünnter Natronlauge wird die Substanz leicht aufgenommen, dagegen nicht von Säuren.

0,1915 g gaben 0,4864 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.
0,1637 g „ 6,4 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2NS$ (311):		Gefunden:
C	69,48	69,29 %
H	5,51	5,62 „
N	4,50	4,40 „

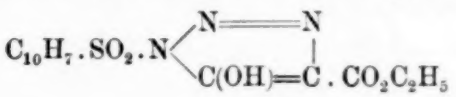
Zur Spaltung wurde 1 g des p-Xylidids mit 15 ccm konz. Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 120° erhitzt. Neben wenig Harz war in dem Rohr Naphthalin in dünnen Tafeln auskrystallisiert, das offenbar aus α-Naphthalinsulfonsäure durch Abspaltung der Sulfogruppe entstanden war. Es wurde durch Sublimation gereinigt und durch den Schmp. 79° identifiziert. Das salzsaure Filtrat vom Naphthalin wurde zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Gemisch von salzsaurem und schwefelsaurem p-Xylidin mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende p-Xylidin wurde dem Destillat mit Äther entzogen und nach dem Verdunsten des Äthers durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Acetyl-p-xylidid[1]) übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 139° schmolz.

0,0635 g gaben 4,8 ccm N bei 20° und 749 mm.

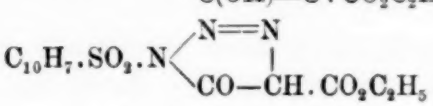
Berechnet für $C_{10}H_{13}ON$ (163):		Gefunden:
N	8,59	8,50 %

α-Naphthalinsulfonazid und Malonester

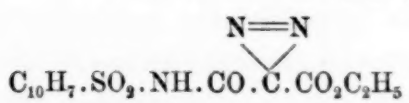
1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol und 1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon bzw. α-Naphthalinsulfonaminodiazomalonsäureäthylester,



und



bzw.



19 g Malonsäurediäthylester werden mit der berechneten Menge Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung versetzt und

[1]) Michael, Ber. 26, 39 (1893).

schnell 27 g α-Naphthalinsulfonazid, in Alkohol gelöst, hinzugefügt. Unter intensiver Gelbfärbung tritt starke Erwärmung ein bis zum beginnenden Sieden des Alkohols, die durch Kühlen gemildert wird. Nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich schon in der Hitze auf der Oberfläche eine Krystallhaut bildet. Dann löst man in Wasser und äthert unangegriffenen Malonester und Azid aus. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung mit Schwefelsäure scheidet sich der Oxytriazolester als Öl ab. Dieses färbt sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung intensiv rotviolett, erstarrt aber alsbald krystallin. Man saugt ab, wäscht mit wenig Äther nach und krystallisiert aus heißem Alkohol um. Beim Erkalten fällt der Triazolonester (α-Naphthalinsulfonaminodiazomalonester) in feinen, fast farblosen Nadeln aus. Aus Pyridin werden derbe, intensiv gelbgrüne, trikline Krystalle erhalten; Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung 44°. Löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Pyridin, unlöslich in Wasser. Der Triazolonester schmilzt scharf bei 140° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die langsam Stickstoff abgibt. Jod wirkt selbst in der Hitze nicht ein, auch konz. Salzsäure greift beim Kochen nicht an. Auf dem Spatel in die Flamme gebracht, tritt erst Verflüssigung und dann leichte Verpuffung ein unter reichlicher Rußabscheidung.

I. 0,1805 g gaben 0,3415 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.
0,1048 g „ 11,6 ccm N bei 18° und 741 mm.
II. 0,1586 g „ 0,3026 g CO_2 und 0,0538 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_5N_3S$ (347):	Gefunden: I.	II.
C	51,87	51,62	52,05 %
H	3,75	3,83	3,80 „
N	12,11	12,38	— „

Die Substanz löst sich beim Erwärmen in Alkalien, Ammoniak, Hydrazin und organischen Basen mit intensiv gelber Farbe, wobei schön krystallisierte, beständige Salze des 1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazols entstehen.

Natriumsalz. Der feste Diazoester wird mit der berechneten Menge alkoholischer Natriumäthylatlösung versetzt. Nach einigem Stehen erstarrt die gelbe Flüssigkeit zu einem

weißen, krystallinen Brei des Natriumsalzes. Zersetzungspunkt 178°. Spielend löslich schon in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser erhält man anisotrope, rechteckige Täfelchen.

0,2342 g gaben 24,2 ccm N bei 22° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5N_3SNa$ (369):		Gefunden:
N	11,38	11,46 %

Ammoniumsalz. Der feste Diazoester wird in konz. wäßrigem Ammoniak gelöst, wobei gelinde Erwärmung auftritt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Ammoniumsalz in gut ausgebildeten farblosen, derben, anisotropen Täfelchen ab, die aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Schmp. 158° unter Zersetzung.

0,1948 g gaben 27,0 ccm N bei 23° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_5N_4S$ (364):		Gefunden:
N	15,38	15,30 %

Diammoniumsalz. Fällt nach zweistündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 5 g Diazoester mit 2,3 g Hydrazinhydrat (3 Mol.) als feinkrystalliner Niederschlag (4 g) aus. Man krystallisiert aus heißem Wasser um und erhält feine, langgestreckte, anisotrope Prismen. Das Salz zersetzt sich beim Schmelzen bei 135° unter lebhaftem Aufschäumen. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

0,2100 g gaben 33,8 ccm N bei 17° und 754 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{17}O_5N_5S$ (379):		Gefunden:
N	18,47	18,44 %

Bariumsalz. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes liefert mit Chlorbariumlösung einen weißen Niederschlag des Bariumsalzes, das, aus heißem Wasser umkrystallisiert, winzige, mikrokrystalline Nädelchen bildet. Schmp. 192° unter Zersetzung. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

0,1774 g gaben 16,5 ccm N bei 23° und 747 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{24}O_{10}N_6S_2Ba$ (829):		Gefunden:
N	10,13	10,23 %

Piperidinsalz. Scheidet sich aus der heiß gesättigten alkoholischen Lösung des Diazoesters auf tropfenweisen Zusatz

von Piperidin nach einiger Zeit aus in prächtigen, gelbgrünen, rechtwinklig begrenzten, lebhaft anisotropen Tafeln mit den Kanten paralleler Auslöschung. Gut löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Schmilzt unter Zersetzung bei 167°.

0,2210 g gaben 24,8 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_5N_4S$ (426):		Gefunden:
N	12,96	12,51 %

Silbersalz. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Natriumsalzes fällt das Silbersalz als amorpher, käsiger Niederschlag aus, dessen weiße Farbe im Licht schnell in Rosa übergeht. Beim Erwärmen mit Wasser sowie mit Alkohol tritt sofort Dunkelfärbung ein. Eine Stickstoffbestimmung des frisch bereiteten, sorgfältig getrockneten Salzes deutete auf bereits eingetretene Zersetzung hin.

Mit Eisenchlorid wird aus der Lösung des Natriumsalzes ein gelber, flockiger Niederschlag erhalten. Mercurinitrat gibt ein schnell sich dunkel färbendes Quecksilbersalz. Mit Kobaltsulfat fällt ein rosa gefärbtes Salz aus. Das hellgrüne Kupfersalz zersetzt sich in der wäßrigen Lösung unter Schwarzfärbung und lebhafter Gasentwicklung.

1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazol und 1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäure-5-triazolon bzw. α-Naphthalinsulfonaminodiazomalonsäure

12,5 g Diazoester werden mit 50 ccm 10prozent. Natronlauge und Alkohol gekocht, wobei die heiße, klare, gelbe Lösung alsbald unter Bildung eines weißen, krystallinen Breies des Dinatriumsalzes der 5-Oxytriazolsäure erstarrt. Nach Zugabe von Wasser löst sich das Natriumsalz auf. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure in der Kälte wird die Diazomalonsäure als schnell zu weißen Krystallen erstarrendes gelbliches Öl ausgefällt. Erhalten 8 g, entsprechend 69,6 % der Theorie.

Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser und in heißem Benzol. Aus letzterem werden farblose, anisotrope Tafeln von unregelmäßigem Bruch erhalten. Unlöslich in Alkohol und Äther. Beim Kochen mit Wasser tritt Stickstoff- und Kohlendioxydentwicklung ein. Die Stickstoffbestimmung,

kurz nach der Darstellung mit der nicht umkrystallisierten Säure vorgenommen, ergab rund 1% Stickstoff zu wenig.

Dinatriumsalz. Das wie oben beschriebene, als Masse von verfilzten Nädelchen abgeschiedene Dinatriumsalz wird scharf abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Es ist löslich in warmem Wasser, wobei aber schon Zersetzung unter Gasentwicklung eintritt, unlöslich in Alkohol und Äther. Verpufft im Schmelzröhrchen bei 197°.

0,1599 g gaben 16,5 ccm N bei 21° und 751 mm.
0,4564 g „ 0,1850 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{13}H_7O_5N_3SNa_2$ (363):		Gefunden:
N	11,57	11,56 %
Na	12,67	13,12 „

Eine wäßrige Lösung des Dinatriumsalzes gibt mit Chlorbarium einen amorphen, weißen Niederschlag, mit Eisenchlorid ein gelbes Ferrisalz. Kobaltsulfat ruft einen flockigen, hellrosa gefärbten Niederschlag hervor. Kupfervitriol wird augenblicklich unter Gasentwicklung reduziert. Mercurinitrat fällt ein weißes, amorphes Salz aus, das sich bei geringem Erwärmen unter Metallabscheidung zersetzt. Silbernitrat liefert ein gleichfalls sehr unbeständiges Silbersalz.

α-Naphthalinsulfonaminoglykolsäure,

$C_{10}H_7.SO_2.NH.CO.CH_2.OH$

4 g α-Naphthalinsulfonaminodiazomalonsäure wurden mit Wasser gekocht. Die Säure löste sich unter Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff (etwa 200 ccm) und Kohlendioxyd klar auf. Beim Abkühlen schied sich α-Naphthalinsulfonaminoglykolsäure in dünnen, silberglänzenden, rechtwinklig begrenzten anisotropen Täfelchen ab, die aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Schmp. 210°. Ausbeute 2,5 g oder 75,2%. Die Säure ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

0,1968 g gaben 0,3925 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.
0,2284 g „ 10,9 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_4NS$ (265):		Gefunden:
C	54,34	54,41 %
H	4,15	4,24 „
N	5,28	5,48 „

Hydrolyse. 2 g α-Naphthalinsulfonaminoglykolsäure wurden mit konz. Salzsäure eine Stunde lang gekocht. Beim Abkühlen schieden sich aus der klaren Lösung silberglänzende Blättchen vom Schmp. 153° ab, die abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Ein Mischschmelzpunkt mit α-Naphthalinsulfonamid (aus α-Naphthalinsulfonchlorid und wäßrigem Ammoniak) zeigte keine Depression. Die Ausbeute betrug 1,3 g oder 81,2% der Theorie.

0,1909 g gaben 11,8 ccm N bei 21° und 746 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2NS$ (207):		Gefunden:
N	6,76	6,87 %

Das salzsaure Filtrat wurde eingedampft, die zurückbleibende Glykolsäure in wenig Wasser aufgenommen, mit einigen ccm konz. Salpetersäure versetzt und wieder eingeengt. Der weiße, krystalline Rückstand zeigte die Eigenschaften der Oxalsäure (Entfärbung von Permanganatlösung).

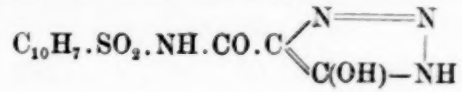
α-Naphthalinsulfonaminodiazomalonester und Ammoniak

5 g Diazoester wurden mit der dreifachen Menge konz. wäßrigen Ammoniaks im Rohr 2 Stunden auf 80° erhitzt, wobei eine klare, gelbe Lösung entstanden war. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks auf dem Wasserbade wurde die mit Wasser verdünnte filtrierte Lösung angesäuert, worauf der unveränderte Diazoester wieder ausfiel. Es hatte also nur Bildung des Ammoniumsalzes des 5-Oxytriazolesters stattgefunden.

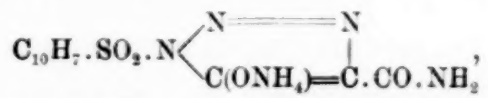
Als der Versuch unter Erhitzen auf 120° wiederholt wurde, war der flüssige Rohrinhalt rot gefärbt. Nach dem Verjagen des Ammoniaks auf dem Wasserbade und Verdünnen mit Wasser fiel α-Naphthalinsulfonamid als flockiger, weißer Niederschlag aus. Aus dem Filtrat ließ sich durch Eindampfen außer ganz geringen Mengen eines braunen Harzes nichts herausarbeiten.

Nunmehr wurden 2 g Diazoester mit absolut alkoholischem Ammoniak im Rohr 5 Stunden auf 120° erhitzt. Die Lösung war ebenfalls rot gefärbt, und es konnte wiederum nur α-Naphthalinsulfonamid in beträchtlicher Menge isoliert werden.

4-α-Naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazol,



4 g Diazoester wurden mit überschüssigem konz. wäßrigem Ammoniak in einer Stöpselflasche kalt zusammengegeben und mehrere Tage sich selbst überlassen. Zunächst löste sich der Diazoester unter Erwärmung mit gelber Farbe, worauf alsbald das früher beschriebene farblose Ammoniumsalz des 5-Oxytriazolesters schön krystallin ausfiel. Im Verlauf von etwa 2 Tagen löste sich dieses wieder auf, und nach einem weiteren Tage hatte sich am Boden der Flasche eine schöne, hellgelbe Krystallmasse abgeschieden, die abgesaugt und aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde (2 g). Diese ist das Ammoniumsalz des 1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazols,



und krystallisiert aus Wasser in farblosen, derben, anisotropen Krystallen vom Schmp. 179° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,2004 g gaben 0,3423 g CO_2 und 0,0757 g H_2O.
0,1414 g „ 26,0 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4N_5S$ (335):		Gefunden:
C	46,56	46,60 %
H	3,88	4,22 „
N	20,89	20,56 „

Beim Ansäuern einer wäßrigen Lösung des Ammonsalzes fiel das weiße 1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol in dichten Flocken aus, welche sich sofort in das 4-α-Naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazol umlagern. Die Substanz wurde aus heißem Alkohol in farblosen, wohlausgebildeten, anisotropen Prismen mit schiefen Endflächen erhalten. Schmp. 177° unter Zersetzung. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

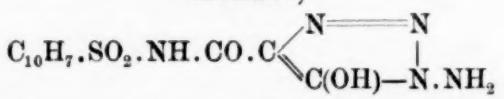
0,1540 g gaben 0,2778 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.
0,1422 g „ 22,5 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4N_4S$ (318):		Gefunden:
C	49,05	49,21 %
H	3,14	3,49 „
N	17,61	17,82 „

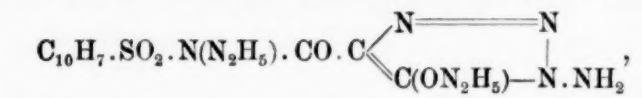
α-Naphthalinsulfonaminodiazomalonester und Hydrazin

5 g Diazoester wurden in Alkohol gelöst und mit 2,3 g Hydrazinhydrat (3 Mol.) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 2 Stunden fielen in der Hitze 4 g des krystallinen Diammoniumsalzes des 1-α-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazols vom Schmp. 135° aus, dessen Eigenschaften schon S. 371 beschrieben worden sind.

1-Amino-4-α-naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazol,



5 g Diazoester wurden mit überschüssigem, wasserfreien Hydrazin (mehr als 3 Mol.) in absolutem Alkohol in einer Stöpselflasche bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Unter Wärmeentwicklung fiel das Diammoniumsalz des 5-Oxytriazolesters in verfilzten gelben Nädelchen aus. Nach weiterem Stehen löste sich dies Salz wieder auf zu einer klaren, gelbgrünen Flüssigkeit. Allmählich färbte sich die Lösung karminrot, aus der sich dann ein weißer, fein krystallisierter Körper abschied, der als das Bisdiammoniumsalz des 1-Amino-4-α-naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazols,



erkannt wurde. Dieses wurde nach dreitägigem Stehen abgesaugt und aus heißem Wasser in gut entwickelten, rhombischen, anisotropen Täfelchen erhalten, welche den Zersetzungspunkt 185° zeigten. Ausbeute: 3 g. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1765 g gaben 0,2529 g CO_2 und 0,0677 gr H_2O.
0,1597 g „ 44,8 ccm N bei 20° und 744 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{19}O_4N_9S$ (397):		Gefunden:
C	39,29	39,09 %
H	4,79	4,28 „
N	31,74	31,25 „

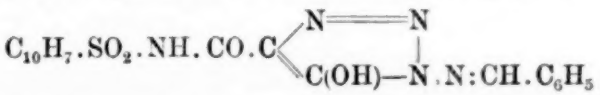
Wird die heiße, wäßrige Lösung des Bisdiammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so fällt 1-Amino-

4-α-naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazol als weißer Niederschlag aus, der am besten aus heißem Alkohol umkrystallisiert wird. Der Körper erscheint in winzigen, verfilzten, anisotropen Nädelchen vom Schmp. 168° unter Zersetzung. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1284 g gaben 0,2196 g CO_2 und 0,0227 g H_2O.
0,1108 g „ 21,0 ccm N bei 23° und 747 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4N_5S$ (333):		Gefunden:
C	46,84	46,66 %
H	3,30	1,98 „
N	21,02	20,91 „

Benzalverbindung des 1-Amino-4-α-naphthalinsulfonamidocarbon-5-oxytriazols,

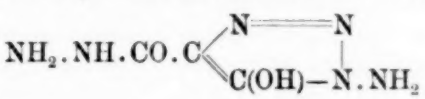


Die N-Aminoverbindung wurde in viel heißem Wasser gelöst, mit Benzaldehyd und einem Tropfen Salzsäure versetzt und geschüttelt, worauf eine voluminöse, farblose Masse ausfiel. Diese wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen. Mikrokrystallines Pulver. Schmp. 203° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Alkohol, Wasser und Äther.

0,2086 g gaben 30,2 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4N_5S$ (421):		Gefunden:
N	16,63	16,31 %

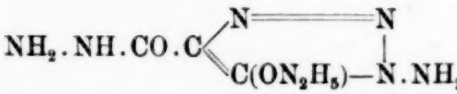
1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazol,



3 g Diazoester wurden mit überschüssigem Hydrazinhydrat (etwa 4 g) ohne Zugabe eines Lösungsmittels 4 Stunden im Einschlußrohr auf 95° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres war der anfangs flüssige Inhalt zu einer festen, weißen, krystallinen Masse erstarrt, die in heißem Wasser gelöst wurde. Beim Abkühlen schieden sich silberglänzende Blättchen von α-Naphthalinsulfonamid vom Schmp. 153° ab. Nach

mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser ergab ein Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat keine Depression.

Die Mutterlaugen vom umkrystallisierten α-Naphthalinsulfonamid wurden eingeengt, bis sich in geringen Mengen krystalline, weiße Krusten des Diammoniumsalzes des 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazols,



abschieden. Es wurde in wenig heißem Wasser gelöst und mit Alkohol in kleinen Rosetten, die aus wohlausgebildeten, nadelförmigen, anisotropen Prismen bestehen, ausgefällt. Dieses Diammoniumsalz ist spielend löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Es verpufft in der Flamme nach dem Schmelzen bei 210°.

0,1099 g gaben 0,0746 g CO_2 und 0,0487 g H_2O.
0,0966 g „ 49,8 ccm N bei 25° und 746 mm.

Berechnet für $C_3H_{10}O_2N_8$ (190):		Gefunden:
C	18,95	18,52 %
H	5,27	4,96 „
N	58,94	56,14 „

Hydrazinbestimmung. 1 g Diammoniumsalz wurde in reichlich heißem Wasser gelöst nnd mit überschüssigem Benzaldehyd (4 g) länger durchgeschüttelt. Das in dichten, gelben Flocken abgeschiedene Gemisch von Benzaldazin und der Dibenzalverbindung des 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazols wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, sorgfältig auf dem Filter getrocknet und mit Äther ausgezogen. Das herausgelöste Benzaldazin wurde nach dem Verdunsten des Äthers im Exsiccator getrocknet und gewogen. Erhalten 1,10 g Benzaldazin oder 99,54 % der Theorie. Nach einmaligem Umkrystallisieren zeigte es den Schmp. 93°. An Dibenzalverbindung blieben zurück 1,3 g oder 73,86 % der Theorie. Schmp. 202°.

Eine wäßrige Lösung des Diammoniumsalzes wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, worauf sich freies 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazol in zarten, farblosen, anisotropen Blättchen von unregelmäßigem Bruch abschied. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verpufft es, ohne vorher zu schmelzen. Löslich in viel heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1078 g gaben 0,0904 g CO_2 und 0,0463 g H_2O.
0,0847 g „ 39,9 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_3H_6O_2N_6$ (158):		Gefunden:
C	22,78	22,87 %
H	3,79	4,80 „
N	53,16	53,09 „

Dibenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln einer Lösung von 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazol in heißem Wasser mit Benzaldehyd nach Zugabe von etwas Säure als weißer Niederschlag aus und bildet, aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert, anisotrope, zu kleinen Rosetten vereinigte Nädelchen. Schmp. 201° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkohol.

0,0972 g gaben 21,6 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2N_6$ (334):		Gefunden:
N	25,15	24,83 %

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird analog durch Kondensation des N-Aminohydrazids mit Salicyldehyd in hellgelben Flocken erhalten und schmilzt nach dem Absaugen und Auswaschen mit Äther bei 207° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

0,1483 g gaben 30,8 ccm N bei 24° und 746 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4N_6$ (366):		Gefunden:
N	22,95	22,73 %

Di-o-nitrobenzalverbindung. Das N-Aminohydrazid wird in heißem Wasser suspendiert und mit einer alkoholischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd unter Zusatz von etwas verdünnter Säure geschüttelt. Orangegefärbtes, mikrokrystallines Pulver. Schmp. 211° unter Zersetzung. Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

0,0960 g gaben 23,0 ccm N bei 19° und 747 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_8N_8$ (424):		Gefunden:
N	26,41	26,89 %

VI. Umsetzungen des β-Naphthalinsulfonazids

Von **Theodor Curtius†, Hans Bottler**[1])
und **Wilhelm Raudenbusch**[2])

β-Naphthalin-sulfon-azid, $C_{10}H_7.SO_2.N_3$

Diese Verbindung wurde bereits von Curtius und Lorenzen[3]) aus β-Naphthalinsulfonhydrazid und salpetriger Säure dargestellt. Einfacher erhält man das Azid unmittelbar durch Umsetzung des Chlorids mit Natriumazid in wäßrig-alkoholischer Lösung in genau gleicher Weise, wie dies für die Gewinnung der isomeren α-Verbindung S. 366 beschrieben wurde. Das Azid zeigte die angegebenen Eigenschaften. Schmp. 45°.

Einwirkung von β-Naphthalinsulfonazid auf Kohlenwasserstoffe und Amine

Bei allen folgenden Versuchen wurde das Azid mit dem betreffenden Lösungsmittel in einem Kolben mit Schliffkühler erhitzt. Letzterer war durch ein Trockenrohr mit dem Verdrängungsapparat verbunden, in dem der entwickelte Stickstoff über Wasser aufgefangen und gemessen wurde.

β-Naphthalinsulfonazid und Toluol

5 g Azid wurden mit 100 ccm Toluol 16 Stunden gekocht; merkliche Stickstoffentwicklung trat nicht ein. Das Toluol wurde nunmehr unter vermindertem Druck zur Hälfte abdestilliert und die zurückbleibende Lösung wiederum 8 Stunden gekocht, wobei abermals kein Stickstoff abgespalten wurde. Auch nach erneutem Einengen bis zur Hälfte war bei weiterem 8 stündigem Kochen keine Stickstoffentwicklung wahrzunehmen.

---

[1]) Vgl. S. 366, Anm. 2.

[2]) Vgl. Wilhelm Raudenbusch, „Die Aufrollung der Azidgruppe N_3 des β-Azidopropionsäureesters durch Acetylendicarbonsäureester und des β-Naphthalinsulfonazids durch Malonester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1926. Druck von Otto, Heppenheim (Bergstraße).

[3]) Dies. Journ. [2] 58, 186 (1898.

Offenbar reicht die Siedetemperatur des Toluols für die Zersetzung des β-Naphthalinsulfonazids nicht aus, während Benzolsulfonazid bei längerem Kochen mit Toluol leicht Stickstoff abgibt.[1])

β-Naphthalinsulfonazid und p-Xylol

10 g Azid wurden mit 100 g reinem trocknem p-Xylol 6 Stunden gekocht und das Reaktionsgemisch in gleicher Weise, wie dies früher bei der Umsetzung der isomeren α-Verbindung mit p-Xylol beschrieben wurde[2]), aufgearbeitet. Erhalten wurden so 1,6 g beinahe farblose Krystalle von β-Naphthalinsulfon-p-xylidid,

$$C_{10}H_7 . SO_2 . NH . C_6H_3(CH_3)_2,$$

die bei 118° schmolzen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem oben beschriebenen α-Derivat sehr ähnlich waren.

0,1299 g gaben 0,3304 g CO_2 nnd 0,0659 g H_2O.
0,1755 g „ 7,1 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2NS$ (311):		Gefunden:
C	69,48	69,39 %
H	5,51	5,67 „
N	4,49	4,68 „

Das so erhaltene β-Naphthalinsulfon-p-xylidid wurde wie die α-Verbindung mit konz. Salzsäure im Rohr gespalten und das neben Naphthalin gebildete p-Xylidin in die Acetylverbindung vom Schmp. 139°[3]) übergeführt.

β-Naphthalinsulfonazid und Naphthalin

10 g Azid wurden mit 100 g Naphthalin im Ölbad auf 130° erhitzt. Nach 5—6 Stunden hatte sich die theoretisch berechnete Menge Stickstoff entwickelt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Naphthalins mit Wasserdampf und Abgießen des Kondenswassers hinterblieb eine dunkle, bröcklige Masse, die zweimal mit Alkohol ausgezogen wurde. Aus der alkoholischen mit Tierkohle möglichst entfärbten Lösung schie-

[1]) Vgl. S. 313.
[2]) Vgl. S. 368.
[3]) Michael, Ber. 26, 39 (1893).

den sich nach dem Einengen beim Abkühlen beinahe farblose Krystalle von β-Naphthalinsulfon-α-naphthalid,

$$C_{10}H_7 . SO_2 . NH . C_{10}H_7$$

vom Schmp. 179° ab; aus dem Filtrat fiel beim Verdünnen mit Wasser noch etwas der gleichen Substanz aus. Gesamtausbeute an umkrystallisiertem Produkt: 2,2 g. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Von verdünnten Alkalien wird die Verbindung leicht gelöst und auf Zusatz von Säuren wieder abgeschieden.

0,1607 g gaben 0,4258 g CO_2 und 0,0682 H_2O.
0,1297 g „ 4,9 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{15}O_2N$ (333):		Gefunden:
C	72,1	72,28 %
H	4,54	4,75 „
N	4,21	4,16 „

Zum Vergleich wurde β-Naphthalinsulfon-α-naphthalid auch aus β-Naphthalinsulfonchlorid und α-Naphthylamin dargestellt.[1]) Der Körper war völlig identisch mit dem aus dem Azid erhaltenen. Der Mischschmelzpunkt beider Naphthalide zeigte keine Erniedrigung.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die aus dem Azid gewonnene Substanz durch 12 stündiges Erhitzen mit der 15 fachen Menge konz. Salzsäure im Rohr auf 125° gespalten. Der Rohrinhalt war teilweise verharzt und mit Blättchen von Naphthalin durchsetzt. Das Filtrat vom Naphthalin wurde eingeengt und nach Zusatz überschüssiger Natronlauge mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Destillat wurde ausgeäthert, der Äther verdampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und das abgeschiedene β-Naphthylaminhydrochlorid aus Wasser umkrystallisiert. Das Salz sublimierte, ohne zu schmelzen.

0,1831 g gaben 12,4 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NCl$ (179):		Gefunden:
N	7,82	7,61 %

β-Naphthalinsulfonazid und Anilin

10 g Azid wurden mit 120 g frisch destilliertem Anilin im Ölbade erhitzt. Bei 125° begann sich langsam Stickstoff

[1]) Carleson, Bull. soc. chim. (2) 27, 360 (1877).

zu entwickeln. Die Temperatur wurde allmählich bis auf 160° gesteigert. Nach 8 stündigem Erhitzen wurden 960 ccm Stickstoff erhalten; berechnet 1050 ccm. Im Kolbenhals hatte sich ein Sublimat von feinen Nadeln gebildet, die als Ammoniumazid erkannt wurden.

Aus der tief dunkelvioletten Lösung wurde die Hauptmenge des überschüssigen Anilins unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rest mit Wasserdampf entfernt. Aus dem abgegossenen Kondenswasser schieden sich geringe Mengen des bekannten β-Naphthalinsulfonamids aus, dessen Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol von 206 auf 215° stieg.

Der in Wasser unlösliche Rückstand bildete eine dunkle, zähe Masse, die zunächst mit heißer, starker Natronlauge digeriert wurde. Beim Verdünnen mit viel Wasser ging alles in Lösung bis auf geringe Mengen eines schwarzen, bröckligen Produktes, das auch von Säuren oder heißem Alkohol nicht aufgenommen wurde.

Die natronalkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure unter Kühlung genau neutralisiert, wobei reichliche Mengen eines sich zusammenballenden Niederschlags ausflockten. Dieser stellte ein Gemisch von drei Substanzen dar.

Zur Trennung wurde der abfiltrierte Niederschlag zweimal mit etwa 10 prozent. Salzsäure ausgezogen und die filtrierte Lösung mit verdünnter Natronlauge unter Kühlung genau neutralisiert. Dabei fiel β-Naphthalinsulfon-o-phenylendiamin,

$$C_{10}H_7 . SO_2 . NH . C_6H_4 . NH_2,$$

aus. Das Rohprodukt schmolz unscharf bei 166—168°. Es wurde in viel heißem Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Die reine Substanz bildet feine, bräunliche Nadeln vom Schmp. 182°. Ausbeute: 0,8—1 g.

I. 0,1514 g gaben 0,3546 g CO_2 und 0,0659 g H_2O.
0,1100 g „ 9,3 ccm N bei 21° und 760 mm.
II. 0,1099 g „ 9,1 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ (298):		Gefunden: I.	II.
C	64,41	64,01	— %
H	4,73	4,87	— „
N	9,39	9,67	9,49 „

β-Naphthalinsulfon-o-phenylendiamin ist in Natronlauge leicht löslich mit gelber Farbe, von verdünnten Säuren wird es bei schwachem Erwärmen mit rötlicher Farbe aufgenommen. In heißem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich.

Das Hydrochlorid krystallisierte aus der Lösung des β-Naphthalinsulfonphenylendiamins in warmer verdünnter Salzsäure beim Erkalten aus. Es ist schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser, dagegen spielend in Alkohol. Schmp. 224°.

0,1034 g gaben 7,6 ccm N bei 18° und 757 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2N_2S$, HCl (334,5):		Gefunden:
N	8,38	8,42 %

Der nach dem Ausziehen des Niederschlags mit 10 prozent. Salzsäure verbleibende Rückstand wurde mit kaltem Wasser gewaschen, abgesaugt und getrocknet. Das Produkt wurde nunmehr zweimal mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und der Rückstand mit wenig heißem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisierten 0,4 g des bekannten β-Naphthalinsulfonanilids,

$$C_{10}H_7.SO_2.NH.C_6H_5,$$

vom Schmp. 132°[1]) aus. Zum Vergleich wurde die Substanz auch aus β-Naphthalinsulfonchlorid und Anilin dargestellt. Der Mischschmelzpunkt beider Körper zeigte keine Erniedrigung.

Der nach dem Ausziehen mit Äther verbliebene Anteil (5—5,5 g) erwies sich als β-Naphthalinsulfonamid vom Schmp. 215° und war völlig identisch mit einem Vergleichspräparat aus β-Naphthalinsulfonchlorid und Ammoniak.

Zur Spaltung wurde das erhaltene β-Naphthalinsulfon-o-phenylendiamin mit konz. Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Naphthalins wurde die salzsaure Lösung eingedampft, der Rückstand mit Natronlauge aufgenommen, die alkalische Lösung zweimal mit viel Äther ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Auszüge über Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das bald zu Krystallen erstarrte. Diese schmolzen nach dem Umkrystallisieren bei 100° und waren fast reines

[1]) Carleson, Bull. soc. chim. [2] 27, 360 (1877).

o-Phenylendiamin, für das in der Literatur der Schmp. 102° angegeben wird. Zur Prüfung auf p-Phenylendiamin wurde ein Teil der erhaltenen rohen Base mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhitzt und Wasserdampf hindurchgeleitet; im Destillat ließen sich nur Spuren von Chinon durch den Geruch erkennen. Das erhaltene o-Phenylendiamin wurde endlich mit Benzoylchlorid in die bekannte Dibenzoylverbindung[1]) übergeführt.

0,1268 g gaben 9,6 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2N_2$ (316):		Gefunden;
N	8,86	8,67 %

Von dem Gedanken ausgehend, daß möglicherweise durch die basischen Eigenschaften des Anilins die Reaktion ungünstig beeinflußt wird, wurde versucht, an Stelle des Anilins selbst dessen Acetylderivat zur Einwirkung zu bringen, um vielleicht so die Ausbeute an dem Anlagerungsprodukt zu erhöhen.

β-Naphthalinsulfonazid und Acetanilid

Das Azid wurde mit der dreifachen Menge Acetanilid bei langsam steigender Temperatur im Ölbad zusammengeschmolzen. Die Stickstoffentwicklung begann bei 115° und wurde bei 125° so heftig, daß unter lebhaftem Aufschäumen fast augenblicklich die berechnete Menge Stickstoff erhalten wurde, während der Rückstand vollkommen verkohlt war.

Der Versuch wurde mit der zehnfachen Menge Acetanilid in gleicher Weise wiederholt. Durch vorsichtiges Erhitzen bis 120° wurde innerhalb 6—8 Stunden die berechnete Menge Stickstoff abgespalten. Nach dem Übertreiben des Acetanilids mit Wasserdampf hinterblieb eine zähe Masse, die weder in Säuren noch in Alkalien löslich war. Mit heißem Alkohol ging das Produkt größtenteils in Lösung, doch konnte auch nach längerem Kochen mit Tierkohle beim Einengen kein fester Körper erhalten werden. Krystallisationsversuche mit Äther und Benzol waren gleichfalls erfolglos.

[1]) Hinsberg u. Udranszky, Ann. Chem. **254**, 254 (1889).

β-Naphthalinsulfonazid und Monomethylanilin

10 g Azid wurden mit 100 g Monomethylanilin 6—7 Stdn. im Ölbad auf 125—130° erhitzt. Erhalten: 980 ccm Stickstoff. Aus der tief dunkelvioletten Lösung schied sich nach dem Erkalten ein krystalliner Niederschlag (6,8 g) von β-Naphthalinsulfonamid ab, das in rohem Zustand bei 192° und nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 215° schmolz.

Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Monomethylanilin zuerst durch Destillation unter vermindertem Druck und dann mittels Wasserdampf völlig entfernt. Der Rückstand wurde in der Wärme mit Natronlauge digeriert und vom Ungelösten abfiltriert. Aus der natronalkalischen Lösung schieden sich beim genauen Neutralisieren mit verdünnter Salzsäure geringe Mengen β-Naphthalinsulfonaminomonomethylanilin,

$$C_{10}H_7.SO_2.NH.C_6H_4.NH.CH_3,$$

aus. Die Substanz ließ sich nur schlecht filtrieren, da sie auf dem Filter klebrig wurde und die Poren verstopfte. Sie konnte weiter aus keinem Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden. In Alkohol und Benzol war sie spielend löslich, beim Verdunsten blieb aber nur ein nicht mehr erstarrendes schmieriges Öl übrig. Sie wurde daher zur Analyse in Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung Ammoniak zugetropft bis zum neutralen Punkt, wobei die Lösung selbst den Indikator bildete; die alkalische Lösung ist gelb, die saure rot und der Farbenumschlag sehr deutlich. Der Körper ist im Moment des Ausflockens beinahe farblos, färbt sich aber schnell rötlich und nach dem Trocknen bald dunkelrot. Erhalten nur ungefähr 0,1 g.

I. 0,1394 g gaben 10,2 ccm N bei 22° und 754 mm.
II. 0,1481 g „ 10,9 ccm N bei 21° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2N_2S$ (312):	Gefunden: I.	II.
N	9,98	8,18	8,29 %

Bei weiteren Versuchen wurden je 10 g β-Naphthalinsulfonazid mit 250 bzw. 400 g Monomethylanilin verkocht und das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet, doch wurde trotz der angewandten größeren Verdünnung keine bessere Ausbeute an Anlagerungsprodukt erhalten.

β-Naphthalinsulfonazid und Dimethylanilin

10 g Azid lieferten, 6 Stunden mit 100 g Dimethylanilin im Ölbad auf 125° erhitzt, die berechnete Menge Stickstoff. Aus der dunkel gefärbten Lösung hatten sich nach dem Erkalten 7,6 g β-Naphthalinsulfonamid abgeschieden.

Aus dem Filtrat wurde das überschüssige Dimethylanilin unter vermindertem Druck abdestilliert; gegen Ende der Destillation ging unter 20 mm Druck bei 96—98° ein gelbes Öl über, das im Kühlrohr alsbald erstarrte. Die Masse wurde auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Silberglänzende Schuppen vom Schmp. 137°. Die Substanz zeigte auch die übrigen Eigenschaften und die Zusammensetzung des β-Dinaphthyldisulfids[1]),

$$C_{10}H_7.S.S.C_{10}H_7.$$

I. 0,1150 g gaben 0,3196 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,0974 g „ 0,1452 g $BaSO_4$.
II. 0,0984 g „ 0,2714 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}S_2$ (318):	Gefunden: I.	II.
C	75,42	75,82	75,24 %
H	4,43	3,97	4,68 „
S	20,15	20,47	—

Durch die weitgetriebene Vakuumdestillation war der Kolbeninhalt völlig verkohlt. Daher wurde bei einem zweiten Versuch nur die Hauptmenge des Dimethylanilins unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rest mit Wasserdampf übergetrieben. Der teerische Rückstand wurde mit Natronlauge digeriert, wobei aber nur ein kleiner Teil in Lösung ging.

Die filtrierte alkalische Lösung wurde mit Salzsäure unter Kühlung neutralisiert. Die wenigen ausgeschiedenen Flocken zeigten ganz das Verhalten des erwarteten β-Naphthalinsulfon-p-aminodimethylanilins,

$$C_{10}H_7.SO_2.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

Die Substanz ging mit mehr Säure in Lösung und konnte daraus durch Neutralisieren mit Ammoniak wieder abgeschieden werden. Im übrigen zeigte die Verbindung die gleichen ungünstigen Eigenschaften wie die entsprechende früher be-

[1]) Otto, dies. Journ. [2] 49, 387 (1894).

schriebene Monomethylverbindung. Sie wurde aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten, und die gewonnene Menge war so gering, daß von einer näheren Untersuchung abgesehen werden mußte. Daß aber tatsächlich der erwartete Körper vorlag, geht daraus hervor, daß das beim Erhitzen der Substanz samt Filter im Rohr mit konz. Salzsäure erhaltene Spaltungsprodukt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid die charakteristische Methylenblaureaktion des p-Aminodimethylanilins lieferte.

Der nach dem Ausziehen mit Natronlauge verbliebene Rückstand hatte basische Eigenschaften und löste sich leicht in Säuren, doch ließ sich daraus durch Neutralisieren mit Alkali kein fester Körper ausfällen. Die saure Lösung wurde daher mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und die ölig abgeschiedene Base mit Äther aufgenommen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein dunkelviolettes Öl, das auf Zusatz von wenig Alkohol erstarrte. Das Produkt wurde auf Ton abgepreßt und mit Tierkohle in alkoholischer Lösung entfärbt. Nach dem Einengen und Erkalten schieden sich glänzende Schuppen des bekannten p,p′-Tetramethyldiaminodiphenylmethans,

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2,$$

vom Schmp. 90° aus.

0,1297 g gaben 12,9 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$ (246):		Gefunden:
N	11,03	11,15 %

β-Naphthalinsulfonazid und Pyridin

10 g Azid wurden mit 250 g Pyridin 36 Stunden gekocht. Erhalten: 900 ccm Stickstoff; berechnet 1050 ccm. Bei weiterem Kochen nahm das Gasvolumen nicht mehr zu. Das überschüssige Pyridin wurde unter vermindertem Druck völlig abdestilliert und der Rückstand zweimal mit heißer, 15 prozent. Salzsäure ausgezogen. Aus dem salzsauren Filtrat fiel beim Neutralisieren mit Natronlauge das erwartete Anlagerungsprodukt, das β-Naphthalinsulfonaminopyridin,

$$C_{10}H_7.SO_2.NH.C_5H_4N,$$

aus. Der Körper hat die Eigenschaften einer starken Base und ist in überschüssigem Alkali unlöslich. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden schöne, durchsichtige, fast farblose Tafeln vom Schmp. 198° erhalten. Löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, unlöslich in Äther. Bei mehreren Versuchen wurden aus je 10 g Azid 0,8—1,2 g Base erhalten. Die beste Ausbeute wurde durch Verkochen des Azids mit der 25—30fachen Menge Pyridin erzielt.

0,1307 g gaben 0,3027 g CO_2 und 0,0526 g H_2O.
0,1198 g „ 10,5 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N_2S$ (284):		Gefunden:
C	63,41	63,18 %
H	4,26	4,50 „
N	9,86	9,77 „

Der in Salzsäure unlösliche Anteil des Rückstandes wurde mit Natronlauge aufgenommen und durch Ansäuern wieder ausgefällt. Er enthielt nur noch β-Naphthalinsulfonamid; Ausbeute: 4—5 g.

Salze des β-Naphthalinsulfonaminopyridins

Hydrochlorid. Scheidet sich beim Verreiben der Base mit konz. Salzsäure nach vorübergehender Lösung als weiße Krystallmasse aus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Verdunsten einer konz. salzsauren Lösung im Exsiccator über Kali erhält man größere, rhombische Krystalle. Schmelzpunkt 193° unter Zersetzung.

0,1389 g gaben 10,5 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N_2S$, HCl (320,5):		Gefunden:
N	8,75	8,52 %

Nitrat. Fällt aus der Lösung der Base in heißer, verdünnter Salpetersäure beim Erkalten in weißen Nädelchen aus. Schmp. 156°.

0,1325 g gaben 14,7 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N_2S$, HNO_3 (346):		Gefunden:
N	12,15	12,25 %

Pikrat. Krystallisiert beim Vermischen warmer alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure nach dem Ab-

kühlen in gelben, langen Nadeln aus, die sich bei 192° zersetzen.

0,1411 g gaben 17,3 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2N_2S$, $C_6H_3O_7N_3$ (513):		Gefunden:
N	13,65	13,57 %

Hydrolyse des β-Naphthalinsulfonaminopyridins

1,5 g der Base wurden mit 17 ccm konz. Salzsäure im Rohr 7 Stunden auf 125° erhitzt. Das ausgeschiedene Naphthalin wurde abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Natronlauge versetzt, wobei Violettfärbung eintrat, und dann so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Dieses wurde darauf nach dem Neutralisieren mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Der braune, ölige Rückstand konnte weder im Exsiccator noch durch Abpressen auf Ton fest erhalten werden.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Substanz mit der Salzsäure 12 Stunden auf nur etwa 80° erhitzt. Im Rohr hatte sich jetzt kein Naphthalin, sondern die in konz. Salzsäure fast unlösliche β-Naphthalinsulfonsäure in ungefähr berechneter Menge (0,5 g statt 0,7 g) in glänzenden Schuppen abgeschieden. Diese wurden abgesaugt, und das klare salzsaure Filtrat mit Platinchlorid versetzt. Nach einiger Zeit fielen lange, durchsichtige, bräunlich gefärbte Prismen vom Schmp. 226° aus. Das Chloroplatinat des α-Aminopyridins ist in der Literatur[1]) gleichfalls als ein in konz. Salzsäure schwer löslicher, bräunlicher Körper vom Schmp. 227—228° beschrieben. Leider reichte die erhaltene Menge zu einer weiteren Untersuchung nicht aus.

In einem dritten Versuch wurde die von der β-Naphthalinsulfonsäure abfiltrierte salzsaure Lösung mit überschüssiger wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt. Dabei krystallisierte ein gelbes Pikrat in länglichen, filzigen Büscheln aus, das aber nicht einheitlich zu sein schien. Das Pikrat zeigte nämlich einmal den Schmp. 226°, bei einem weiteren genau ebenso durchgeführten Versuch dagegen den Schmp. 218°. Die

[1]) Marckwald, Ber. 27, 1321 (1894); H. Meyer, Monatsh. 15, 175 (1894).

Schmelzpunkte der beiden Proben änderten sich beim Umkrystallisieren nicht, der Mischschmelzpunkt lag unscharf bei 216—217°. Nach der Literatur[1]) krystalliert das Pikrat des α-Aminopyridins in filzigen Nadeln vom Schmp. 216—217°. Die Pikrate des β- und γ-Aminopyridins sind noch nicht beschrieben.

Die Analysen der beiden erhaltenen Pikrate gaben verschiedene Werte, welche nicht auf das erwartete Aminopyridinpikrat paßten.

a) Pikrat vom Schmp. 226°:

I. 0,1095 g gaben 19,2 ccm N bei 23° und 748 mm.
II. 0,0772 g „ 13,3 ccm N bei 20° und 746 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_7N_5$ (323):		Gefunden: I.	II.
N	21,69	19,34	19,25 %

b) Pikrat vom Schmp. 218°:

I 0,1120 g gaben 0,1439 g CO_2 und 0,0291 g H_2O.
0,0769 g „ 12,5 ccm N bei 20° und 749 mm.
II. 0,0765 g „ 12,6 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_7N_5$ (323):		Gefunden: I.	II.
C	40,88	35,05	— %
H	2,80	2,90	— „
N	21,69	18,20	18,30 „

β-Naphthalinsulfonazid und Chinolin

10 g Azid wurden mit 100 g Chinolin 9 Stunden im Ölbad auf 130—135° erhitzt, wobei die berechnete Menge Stickstoff abgespalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde analog wie bei der Verkochung mit Pyridin behandelt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Chinolins unter vermindertem Druck wurde der Rückstand mit heißer Salzsäure digeriert. Der in Lösung gegangene Anteil fiel beim Erkalten zum größten Teile wieder ölig aus. Nach dem Abgießen wurde nochmals filtriert und mit Natronlauge neutralisiert, wobei aber nur wenige, schwarze, schmierige Flocken ausfielen, aus denen kein krystalliner Körper erhalten werden konnte.

[1]) Marckwald, Ber. 27, 1321 (1894).

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand ging beim Kochen mit Natronlauge fast ganz in Lösung. Durch Neutralisieren mit Salzsäure wurden daraus 3,5 g β-Naphthalinsulfonamid ausgefällt.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Lösung von 10 g Azid in 30 g Chinolin mit 70 g Glycerin verdünnt. Bei 120° begann langsame Stickstoffentwicklung, die nach 12 stündigem Erhitzen beendet war. Nach dem Übertreiben des Chinolins und Glycerins mit Wasserdampf wurde der Rückstand wie oben behandelt, doch konnten daraus auch hier nur 4—5 g β-Naphthalinsulfonamid als einziger, charakterisierbarer Körper isoliert werden.

β-Naphthalinsulfonazid und Glycerin

Es wurde auch das Verhalten des Azids gegen Glycerin allein geprüft. Das Azid löste sich jedoch in Glycerin nicht auf, sondern war darin nach dem Schmelzen nur in Gestalt von Öltropfen verteilt. Nach 12 stündigem Erhitzen auf 120 bis 130° wurde der Versuch abgebrochen. Die Stickstoffabspaltung war unvollständig. Aus dem Rückstand ließ sich weder unverändertes Azid noch sonst ein krystalliner Körper herausarbeiten. Offenbar hatte sich das Azid, das ja überhaupt nicht gelöst war, durch das längere, hohe Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus vollständig zersetzt.

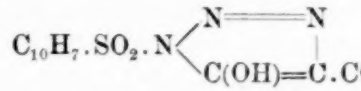
β-Naphthalinsulfonazid und Malonester

Beim Erhitzen des Azids mit Malonester unter vermindertem Druck tritt keine Reaktion ein.

2,9 g β-Naphthalinsulfonazid (1 Mol.) wurden mit 4 g Malonsäurediäthylester (2 Mol.) 7 Stunden lang bei ungefähr 20 mm Druck auf 100° erhitzt. Stickstoffentwicklung fand nicht statt. Der überschüssige Malonester wurde darauf bei 15 mm Druck abdestilliert. Die zurückgebliebene bräunliche Masse erwies sich als unverändertes β-Naphthalinsulfonazid, das nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 45° des reinen Azids zeigte.

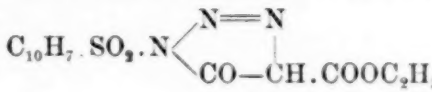
Bringt man dagegen das Azid mit Natriummalonester in alkoholischer Lösung zusammen, so tritt sofort Kondensation

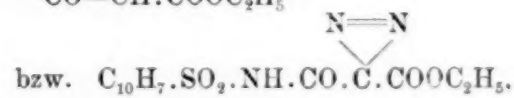
zu dem Natriumsalz des 1-β-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazols,



ein, das noch einfacher durch Schütteln äquimolekularer Mengen Azid und Malonester mit Natronlauge unter Kühlung erhalten wird, während beim Erwärmen damit unter gleichzeitiger Verseifung das Dinatriumsalz des 1-β-Naphthalinsulfon-4-carbonsäure-5-oxytriazols erhalten wird.

1 g Natrium wird in 30 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten 7 g Malonsäurediäthylester und hierauf allmählich eine alkoholische Lösung von 10 g β-Naphthalinsulfonazid unter Kühlung hinzugegeben. Die Mischung färbt sich unter gelindem Erwärmen sofort gelb und wird dann bräunlich. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird mit Wasser versetzt und unverbrauchter Malonester und Azid ausgeäthert. Dabei fällt bereits ein Teil des gebildeten Natriumsalzes des Oxytriazolesters aus. Man verdünnt mit Wasser bis zur klaren Lösung. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich der Triazolonester bzw. β-Naphthalinsulfaminodiazomalonester,





krystallinisch aus. Er wird abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schöne, schwachgelbe, anisotrope, prismatische Strahlenbündel mit gerader Auslöschung. Schmp. 127°. Ausbeute: 8 g. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

I. 0,1554 g gaben 0,2934 g CO_2 und 0,0574 g H_2O.
0,1385 g „ 14,4 ccm N bei 15° und 759 mm.
II. 0,1429 g „ 0,2705 g CO_2 und 0,0513 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_5N_3S$ (347):		Gefunden: I.	II.
C	51,87	51,52	51,64 %
H	3,75	4,13	4,02 „
N	12,10	12,10	— „

Von Jod und konz. Salzsäure wird der Diazoester selbst in der Hitze nicht angegriffen.

Natriumsalz. Entsteht nach dem obigen direkt durch Kondensation des Azids mit Natriummalonester sowie weiter auch beim Eintragen des Diazoesters in die Lösung der äquivalenten Menge Natrium in gewöhnlichen Alkohol. Der Diazoester löst sich dabei zuerst unter Erwärmen auf, dann erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des Natriumsalzes. Dieses wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 142° unter Zersetzung.

0,1125 g gaben 10,9 ccm N bei 14° und 741 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_5N_5SNa$ (369):		Gefunden:
N	11,38	11,05 %

Ammoniumsalz. Scheidet sich beim Versetzen des Diazoesters mit starkem wäßrigem Ammoniak in der Kälte in schwach gelben, anisotropen Krystallen aus. Durch Eindampfen des Filtrats erhält man weitere Mengen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 153° unter Zersetzung.

0,1051 g gaben 14,2 ccm N bei 15° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_5N_4S$ (364):		Gefunden:
N	15,38	15,47 %

Bariumsalz. Fällt auf Zusatz von Bariumchlorid zu der wäßrigen Lösung des Natrium- oder Ammoniumsalzes als weißer Niederschlag aus, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist.

0,1675 g gaben 0,0467 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{30}H_{24}O_{10}N_6S_2Ba$ (829):		Gefunden:
Ba	16,56	16,41 %

Diammoniumsalz. Krystallisiert aus der alkoholischen Lösung des Diazoesters (2,5 g) beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat (1,2 g entsprechend 3 Mol.) aus. Löslich in Wasser und Alkohol, aus dem es in schönen, spießigen Nadeln vom Schmp. 133° wiederkommt.

0,1182 g gaben 19,0 ccm N bei 15° und 746 mm.

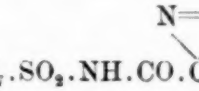
Berechnet für $C_{15}H_{17}O_5N_5S$ (379):		Gefunden:
N	18,47	18,38 %

Silbernitrat gibt mit der Lösung des Natriumsalzes einen weißen, flockigen Niederschlag des Silbersalzes, der beim

Stehen und Erwärmen mit Wasser sich unter Dunkelfärbung zersetzt. Mit Chlorcalcium gibt die Lösung des Natriumsalzes gleichfalls eine weiße Fällung. Ebenso erhält man Niederschläge mit Mangan-, Zink- und Kobaltsalzen. Mit Eisenchlorid entsteht ein gelber, mit Kupfersulfat ein grüner Niederschlag, der sich rasch zersetzt.

5 g β-Naphthalinsulfonazid (1 Mol.) werden mit 3,5 g Malonester (2 Mol.) und 50 ccm doppelt normaler Natronlauge unter Kühlung geschüttelt. Das Natriumsalz des Oxytriazolesters scheidet sich anfangs als zähe, gelbe Masse ab. Man verdünnt mit Wasser bis zur Lösung und säuert darauf mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der gebildete Diazoester krystallinisch ausfällt.

Die gleichen Mengen Azid, Malonester und doppelt normale Natronlauge werden ungefähr eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisiert das Dinatriumsalz der Oxytriazolsäure aus. Es wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure die freie Oxytriazolsäure bzw. die isomere β-Naphthalinsulfaminodiazomalonsäure,



in weißen Flocken ausgefällt.

Die gleiche Säure wird auch aus fertigem Diazoester folgendermaßen erhalten: 10 g Diazoester werden mit 50 ccm 10 prozent. Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr $^1/_4$ Stunde hat sich der Ester völlig mit gelber Farbe gelöst. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des Dinatriumsalzes der Oxytriazolsäure. Nach Zugabe von Wasser bis zur Lösung wird tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure unter starker Kühlung angesäuert, der weiße Niederschlag rasch abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene β-Naphthalinsulfaminodiazomalonsäure ist sehr unbeständig. Schon die frisch dargestellte Substanz gab bei der Analyse 3% Stickstoff zu wenig. Die Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Der Zersetzungspunkt liegt zwischen 132 und 137°.

Dinatriumsalz. Wird wie oben dargestellt, scharf abgesaugt, mit Alkohol gut gewaschen und getrocknet. Es löst sich in warmem Wasser unter Zersetzung, in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Das Salz schmilzt noch nicht bei 250°. Bei der Analyse des Rohproduktes wurden 2% Natrium zu viel gefunden.

β-Naphthalinsulfaminoglykolsäure,

$C_{10}H_7.SO_2.NH.CO.CH_2.OH$

5 g β-Naphthalinsulfaminodiazomalonsäure wurden mit der fünffachen Menge Wasser auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat erwärmt. Schon bei 50° begann eine lebhafte Entwicklung von Stickstoff und Kohlendioxyd, welch letzteres vor dem Aufsammeln des Gases durch Kalilauge absorbiert wurde. Erhalten wurden 300 ccm Stickstoff; berechnet 350 ccm. Nach halbstündigem Erhitzen wurde die Lösung von etwas ausgeschiedenem β-Naphthalinsulfonamid abfiltriert. Beim Erkalten krystallisierte β-Naphthalinsulfaminoglykolsäure in farblosen, silberglänzenden, anisotropen Blättchen mit schiefer Auslöschung aus. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Schmp. 147°.

I. 0,1335 g gaben 0,2651 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.
0,1049 g „ 4,9 ccm N bei 18° und 764 mm.
II. 0,1211 g „ 5,6 ccm N bei 17° „ 757 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}O_4NS$ (265):	Gefunden: I.	II.
C	54,34	54,18	— %
H	4,15	4,40	— „
N	5,28	5,43	5,32 „

Durch Kochen mit konz. Salzsäure wurde β-Naphthalinsulfaminoglykolsäure in β-Naphthalinsulfonamid und Glykolsäure gespalten. Das Sulfamid schied sich beim Erkalten aus und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 217° in Übereinstimmung mit einem Vergleichspräparat. Auch der Mischschmelzpunkt beider Körper gab keine Depression.

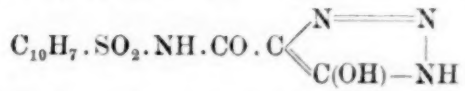
0,1068 g gaben 6,2 ccm N bei 16° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_9O_2NS$ (207):	Gefunden:
N	6,76	6,62 %

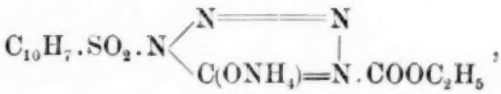
Die im Filtrat enthaltene Glykolsäure wurde durch Erwärmen mit Salpetersäure oxydiert und als Oxalsäure nachgewiesen.

β-Naphthalinsulfamidodiazomalonester und Ammoniak

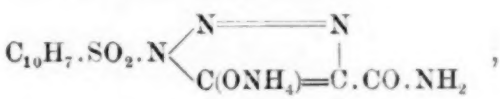
4-β-Naphthalinsulfamidocarbon-5-oxytriazol,



3 g β-Naphthalinsulfaminodiazomalonester werden mit konz. wäßrigem Ammoniak übergossen und in einer geschlossenen Flasche mehrere Tage stehen gelassen. Der Ester löst sich zunächst unter Erwärmung rasch mit gelber Farbe auf, dann fällt das Ammoniumsalz des Oxytriazolesters,



aus. Dieses löst sich bei weiterem Stehen wieder auf, und hierauf beginnt das Ammoniumsalz des 1-β-Naphthalinsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazols,



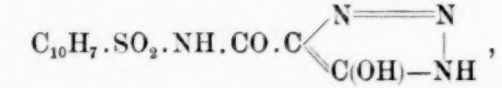
sich auszuscheiden. Es wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schwachgelbe, grobe Krystalle. Schmp. 178° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,1088 g gaben 0,1865 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.
0,1366 g „ 25,6 ccm N bei 19° und 747 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4N_5S$ (335):		Gefunden:
C	46,56	46,77 %
H	3,88	4,32 „
N	20,90	21,07 „

Versetzt man die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure, so fällt das freie 1-β-Naphthalinsulfon-4-carbonamid-5-oxytriazol in schönen, weißen Flocken

aus, welche sich aber nach dem Absaugen alsbald in das 4-β-Naphthalinsulfamidocarbon-5-oxytriazol,



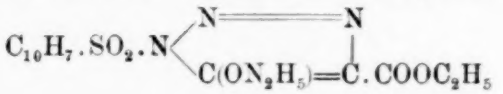
umlagern. Dieses wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Es ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in heißem Chloroform. Schmp. 169° unter Zersetzung.

0,1032 g gaben 0,1869 g CO_2 und 0,0324 g H_2O.
0,0809 g „ 12,4 ccm N bei 15° und 749 mm.

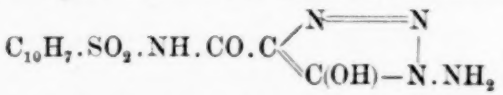
Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4N_4S$ (318):		Gefunden:
C	49,05	49,41 %
H	3,14	3,51 „
N	17,61	17,60 „

β-Naphthalinsulfaminodiazomalonester und Hydrazin

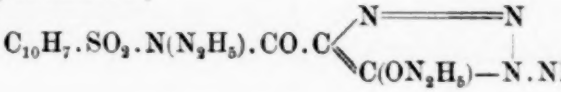
3,5 g Diazoester werden mit 1,5 g Hydrazinhydrat (3 Mol.) in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei geringe Gasentwicklung eintritt. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des schon S. 394 beschriebenen Diammoniumsalzes des 1-β-Naphthalinsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazols,



1-Amino-4-β-naphthalinsulfamidocarbon-5-oxytriazol,



3,5 g β-Naphthalinsulfaminodiazomalonester werden mit 2 g wasserfreiem Hydrazin in absolut alkoholischer Lösung versetzt und in einer Pulverflasche bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Zunächst fällt wieder das Diammoniumsalz des Oxytriazolesters aus. Nach weiterem Stehen löst sich dieses wieder auf, und allmählich scheidet sich nunmehr ein anderer Körper ab, der das Bis-Diammoniumsalz des 1-Amino-4-β-naphthalinsulfamidocarbon-5-oxytriazols,



darstellt. Es wurde abgesaugt und aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schwachgelbe Prismen vom Zersetzungspunkt 198°. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther.

0,1018 g gaben 0,1478 g CO_2 und 0,0452 g H_2O.
0,1178 g „ 32,8 ccm N bei 15° und 746 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{19}O_4N_9S$ (397):		Gefunden:
C	39,29	39,59 %
H	4,79	4,96 „
N	31,74	31,83 „

Aus der heißen, wäßrigen Lösung obigen Bis-Diammoniumsalzes fällt beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure freies 1-Amino-4-β-naphthalinsulfamidocarbon-5-oxytriazol als weißes, krystallines Pulver nieder, das abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird. Schmp. 171° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol.

I. 0,1159 g gaben 0,1980 g CO_2 und 0,0378 g H_2O.
0,1721 g „ 30,9 ccm N bei 16° und 756 mm.
II. 0,1248 g „ 0,2130 g CO_2 und 0,0353 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_4N_5S$ (333):	Gefunden: I.	II.
C	46,84	46,61	46,56 %
H	3,30	3,65	3,17 „
N	21,02	20,70	— „

Benzalverbindung. Scheidet sich bei kräftigem Schütteln der Lösung obigen N-Aminooxytriazols in viel heißem, verdünntem Alkohol mit Benzaldehyd in farblosen Flocken ab und kann aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol. Schmp. 200° unter Zersetzung.

0,0598 g gaben 8,8 ccm N bei 17° und 748 mm.

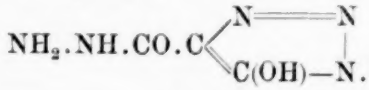
Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4N_5S$ (421):		Gefunden:
N	16,63	16,73 %

Acetonverbindung. Fällt beim Erkalten der Lösung des N-Aminooxytriazols in warmem Aceton beim Erkalten in schönen, gelb gefärbten, verfilzten Nädelchen aus. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Schmp. 184° unter Zersetzung.

0,0968 g gaben 16,2 ccm N bei 21° und 753 mm.

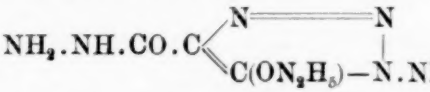
Berechnet für $C_{16}H_{15}O_4N_5S$ (373):		Gefunden:
N	18,77	18,77 %

1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazol,



3 g β-Naphthalinsulfaminodiazomalonester werden mit überschüssigem Hydrazinhydrat (4 g) 5 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Der anfangs flüssige Rohrinhalt ist danach zu einer weißen, krystallinen Masse erstarrt. Diese wird mit heißem Wasser herausgelöst, aus dem sich beim Erkalten silberglänzende Blättchen von β-Naphthalinsulfonamid abscheiden. Schmp. 217°; ebenso Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat.

Das Filtrat vom β-Naphthalinsulfonamid wird auf dem Wasserbade eingeengt, bis ein weißer, krystalliner Körper in kleinen Mengen ausfällt. Dieser stellt das Diammoniumsalz des 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazols,



dar. Das Salz wird in wenig heißem Wasser gelöst und durch Zusatz von Alkohol in kleinen, zu Rosetten vereinigten Nadeln wieder ausgefällt. Es löst sich spielend in Wasser, dagegen nicht in Alkohol und Äther. Schmp. 207° unter lebhafter Zersetzung.

0,1124 g gaben 0,0792 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.
0,0685 g „ 35,4 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_3H_{10}O_2N_8$ (190):		Gefunden:
C	18,95	19,22 %
H	5,27	5,79 „
N	58,95	58,99 „

Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung obigen Diammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure scheidet sich das freie 1-Amino-4-hydrazidocarbon-5-oxytriazol als farblose, krystalline Masse aus. Im Röhrchen erhitzt, verpufft es lebhaft bei 230°, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

0,0645 g gaben 30,0 ccm N bei 18° und 751 mm.

Berechnet für $C_3H_6O_2N_6$ (158):		Gefunden:
N	53,16	52,84 %

Diese Verbindung und ihr Diammoniumsalz sowie die nachstehend beschriebene Dibenzalverbindung waren völlig identisch mit den nach S. 378 u. 379 in analoger Weise aus α-Naphthalinsulfaminodiazomalonester bei energischer Einwirkung von Hydrazin unter Abspaltung von α-Naphthalinsulfonamid erhaltenen Substanzen.

Dibenzalverbindung. Fällt beim Schütteln der Lösung obigen N-Aminohydrazids in viel heißem Wasser mit Benzaldehyd unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure in farblosen Flocken aus, welche aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert werden. Äußerst schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Schmp. 200° unter Zersetzung.

0,0631 g gaben 13,8 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2N_6$ (334):		Gefunden:
N	25,15	24,90 %

VII. Umsetzungen des 1,5-Naphthalindisulfonazids

Von **Theodor Curtius**† und **Reinhold Tüxen**[1])

1,5-Naphthalin-disulfonazid, $C_{10}H_6(SO_2.N_3)_2$

Das erforderliche 1,5-Naphthalindisulfonchlorid vom Schmp. 183°[2]) stellten wir nach den Angaben von Fierz-David und Hasler[3]) aus 1,5-naphthalindisulfonsaurem Natrium dar. Letzteres wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik uns in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

Zur Überführung in 1,5-Naphthalindisulfonazid werden 32,5 g fein zerriebenes Chlorid in die zehnfache Menge heißen Alkohols eingetragen und möglichst rasch eine konz. wäßrige

[1]) Vgl. Reinhold Tüxen, „Über 1,5-Naphthalindisulfonhydrazid und 1,5-Naphthalindisulfonazid und dessen Verhalten gegen Malonester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1926. Druck von Otto, Heppenheim (Bergstr.).

[2]) Armstrong, Ber. **15**, 205 (1882).

[3]) Helv. Chim. **6**, 1136 (1923).

Lösung von 13 g Natriumazid zugefügt, die vorher bis zur beginnenden Trübung mit warmem Alkohol versetzt wurde. Die Mischung erhitzt sich meist bis zum lebhaften Sieden. Zur sicheren Zerstörung von etwa noch unverändertem Chlorid wird noch $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht, nach dem Abkühlen das auskrystallisierte Azid abgesaugt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator aus Eisessig oder Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute: 90—96 %. Schmp. 177°; bei etwas höherer Temperatur beginnt bereits Stickstoffentwicklung, die immer heftiger wird und gegen 190° zur Verpuffung führt. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft die Substanz nach vorherigem Schmelzen ziemlich heftig unter Ausstoßung äußerst leichter Rußflocken und eines übelriechenden braunen Rauches. Das Azid erwies sich beim Glühen mit Kalk als völlig frei von Chlorid.

0,1439 g gaben 30,6 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4N_6S_2$ (338):		Gefunden:
N	24,85	24,54 %

1,5-Naphthalindisulfonazid ist in der Wärme in Eisessig sehr leicht, in heißem Chloroform, in Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich. Von heißem Alkohol wird es nur wenig, von Wasser, Äther und Petroläther gar nicht aufgenommen. Gegen kochendes Wasser oder heißen Alkohol ist das Azid vollkommen beständig. Bei längerem Kochen mit Alkalilauge wird es allmählich unter Lösung zu naphthalindisulfonsaurem Alkali und Alkaliazid verseift; die angesäuerte Lösung gibt beim Erwärmen Stickstoffwasserstoff ab.

1,5-Naphthalin-disulfonhydrazid, $C_{10}H_6(SO_2.NH.NH_2)_2$

6,5 g fein pulverisiertes 1,5-Naphthalindisulfonchlorid werden in 5 g Hydrazinhydrat, das mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt ist, unter gutem Schütteln allmählich eingetragen. Man kühlt das sich erwärmende Reaktionsgemisch, wenn nötig, durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Nach mehrstündigem Stehen wird der weiße, mikrokrystalline Niederschlag des Hydrazids abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

1,5-Naphthalindisulfonhydrazid ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme völlig unlöslich. Ammoniakalische Silber- und Fehlingsche Lösung werden rasch reduziert. Nach Zugabe von verdünnter Sodalösung zur salzsauren Lösung des Hydrazids fällt dieses in kleinen, sternförmig angeordneten, mikroskopischen, schwach gelblichen Nädelchen wieder aus. Schwärzt sich bei etwa 240°, ohne zu schmelzen. Auf dem Spatel erhitzt, tritt plötzlich Verpuffung ein unter Ausscheidung eines voluminösen Kohlenstoffskelettes.

0,2195 g gaben 0,3041 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.
0,0982 g „ 15,0 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N_4S_2$ (316):		Gefunden:
C	37,95	37,80%
H	3,83	3,80 „
N	17,72	17,79 „

Das Hydrazid liefert mit Säuren schwer lösliche Salze, die auf jede der beiden Hydrazidgruppen je ein Molekül Säure enthalten, und die, in Wasser suspendiert, stark sauer reagieren. Mit Natronlauge entsteht andererseits ein Dinatriumsalz.

Dihydrochlorid. Das Hydrazid wird in heißer verdünnter Salzsäure (1 Teil konz. Säure auf 3,5 Teile Wasser) gelöst. Versetzt man nunmehr die filtrierte Lösung mit konz. Salzsäure, so scheidet sich das schwer lösliche Hydrochlorid beim Erkalten in farblosen, filzigen Nädelchen in solcher Menge aus, daß das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Man saugt ab und trocknet im Exsiccator über Kali. Das Salz ist sofort analysenrein. Ausbeute: 80—90%.

0,1392 g gaben 16,9 ccm N bei 16° und 755 mm.
0,0541 g „ 0,0394 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_4Cl_2S_2$ (389):		Gefunden:
N	14,40	14,30%
Cl	18,22	18,02 „

Disulfat. Krystallisiert aus der filtrierten gelblichen Lösung des Hydrazids in heißer 15prozent. Schwefelsäure beim Abkühlen mit Eis in feinen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen aus. Man saugt scharf ab und wäscht zur Entfernung der anhaftenden Schwefelsäure mit absolutem Alkohol. Ausbeute: 75%.

0,1712 g gaben 0,1572 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_{12}N_4S_4$ (512):		Gefunden:
S	38,28	38,58 %

Dinitrat. Fällt aus der Lösung des Hydrazids in verdünnter Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von konz. Salpetersäure in der Kälte allmählich in schönen, gelblichen Prismen aus. Die Hydrazidgruppen werden dabei nicht verändert. Ausbeute: 50 %.

0,2144 g gaben 0,2132 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_{10}N_6S_2$ (442):		Gefunden:
C	27,14	27,13 %
H	3,19	3,51 „

Dinatriumsalz. Das Hydrazid wird in wenig kaltem Wasser suspendiert und bis zur Lösung tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt. Auf Zusatz von viel Alkohol krystallisiert das Natriumsalz in feinen, gelben Nädelchen aus. Diese werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Nach der Natriumbestimmung enthält das Salz 3 Mol. Krystallwasser.

I. 0,1932 g gaben 0,0671 g Na_2SO_4.
II. 0,2265 g „ 0,0791 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_4S_2Na_2+3H_2O$ (414):		Gefunden: I.	II.
Na	11,11	11,25	11,32 %

In warmem Wasser löst sich das Salz langsam unter Gasentwicklung klar auf; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich 1,5-Naphthalindisulfinsäure (s. S. 406) in berechneter Menge ab.

Dibenzalverbindung. Die Lösung des Hydrazids in verdünnter Salzsäure wird mit Benzaldehyd geschüttelt. Die anfangs entstehende dicke, gelbe Trübung ballt sich rasch zu Flocken zusammen. Diese werden abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Eisessig, wobei längeres Erwärmen zu vermeiden ist, erhält man schwach gelbliche Nädelchen vom Zersetzungspunkt 228°. Die Ausbeute ist fast quantitativ. In anderen organischen Lösungsmitteln ist die Substanz auch in der Wärme unlöslich. Von verdünnten Alkalien wird sie in der Kälte leicht aufgenommen und kann

durch vorsichtigen Zusatz von Mineralsäuren unter Kühlung unverändert wieder ausgefällt werden.

0,2144 g gaben 0,4619 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.
0,1113 g „ 11,0 ccm N bei 18° und 762 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{20}O_4N_4S_2$ (492):		Gefunden:
C	58,50	58,35 %
H	4,88	4,95 „
N	11,38	11,37 „

Diacetonverbindung. Scheidet sich nach mehrstündigem Kochen des Hydrazids mit sehr viel Aceton und Einengen der filtrierten Lösung bei starkem Abkühlen in schönen, farblosen Nadeln aus, die nach vorherigem Sintern bei 201—202° unter Zersetzung schmelzen und sofort analysenrein sind.

0,2018 g gaben 0,3606 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.
0,1359 g „ 16,7 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2$ (396):		Gefunden:
C	48.48	48,75 %
H	5,09	4,88 „
N	14,14	14,12 „

Die Acetonverbindung krystallisiert aus heißem Eisessig unverändert aus. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie nur schwer in die Komponenten zerlegt. Aus der Lösung in kalter verdünnter Natronlauge scheidet sie sich auf vorsichtigen Säurezusatz unverändert wieder ab.

1,5-Naphthalindisulfonazid aus dem Hydrazid

Das Hydrazid wird in heißem Eisessig gelöst und die filtrierte Lösung mit der berechneten Menge wäßriger Natriumnitritlösung unter Eiskühlung versetzt. Das Azid scheidet sich sofort fein verteilt aus und ballt sich beim Umschütteln zu Flocken zusammen, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig oder Chloroform umkrystallisiert werden. Schmp. 177°. Die Substanz zeigte auch alle übrigen Eigenschaften des nach S. 401 durch Umsetzung des Chlorids mit Natriumazid erhaltenen Körpers.

1,5-Naphthalindisulfonazid und Hydrazinhydrat

6,8 g fein gepulvertes Azid werden in einem Kölbchen mit dem 3—4 fachen Volumen absolutem Alkohol übergossen. Aus einem Tropftrichter läßt man allmählich eine Lösung von

2,5 g Hydrazinhydrat in wenig absolutem Alkohol zufließen. Unter spontaner Erwärmung beginnt alsbald eine schwache Gasentwicklung, die nach kurzer Zeit derart zunimmt, daß durch Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser gekühlt werden muß. Das entweichende Gas wurde durch eine Waschflasche mit wenig Wasser geleitet und dann im Verdrängungsapparat aufgefangen. Nach Beendigung der Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade wurden 3500 ccm Gas erhalten. Bei der Untersuchung desselben in der Explosionspipette ergab sich, daß nur Stickstoff, kein Wasserstoff entstanden war. Der Inhalt der Waschflasche, der deutlich nach Ammoniak roch, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei Ammoniumchlorid zurückblieb.

Im Kölbchen hatte sich aus der gelblichen alkoholischen Lösung ein weißer, krystalliner Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wurde. Ausbeute: 2 g. Dieser Körper stellt das Bis-Diammoniumsalz der 1,5-Naphthalindisulfinsäure dar. Das Salz ist in Wasser spielend löslich. Auf Zusatz von Benzaldehyd entstand Benzaldazin (Schmp. 93° nach dem Umkrystallisieren aus Äther). Mit konz. Salzsäure fällt aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes die freie Disulfinsäure vom Schmp. 166° krystallinisch aus.

Das Azid der 1,5-Naphthalindisulfonsäure wird also beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in ähnlicher Weise reduziert, wie dies Curtius und Dedichen[1]) beim p-Nitrodiazobenzolimid beobachteten, das so neben Stickstoff, Ammoniak und p-Nitroanilin unter Austausch der Azidogruppe gegen Wasserstoff auch Nitrobenzol lieferte.

1,5-Naphthalindisulfinsäure entsteht weiter auch, wie bereits S. 404 erwähnt, aus dem Sulfonhydrazid beim Erwärmen der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes.

1,5-Naphthalin-disulfinsäure, $C_{10}H_6(SO_2H)_2$

Wir stellten diese Säure endlich noch nach der allgemeinen Methode zur Gewinnung von Sulfinsäuren aus den Sulfonchloriden durch Erwärmen mit Zinkstaub und Wasser dar.

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 244 (1894).

5 g Zinkstaub werden mit 20 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und allmählich 3 g feingepulvertes 1,5-Naphthalinsulfonchlorid eingetragen. Man erwärmt noch eine halbe Stunde auf 80—90° und saugt nach dem Erkalten von dem aus naphthalindisulfinsaurem Zink, überschüssigem Zinkstaub und etwas unangegriffenem Chlorid bestehenden Niederschlag ab. In dem Filtrat ist ein beträchtlicher Teil des sulfinsauren Zinks gelöst. Nach dem Einengen fällt man mit konz. Salzsäure die freie Disulfinsäure (0,4 g) krystallinisch aus. Der Rückstand, der die Hauptmenge der Säure enthält, wird mit einer Lösung von 5 g calcinierter Soda in 25 ccm Wasser etwa 10 Min. bis fast zum Sieden erhitzt und das ausgeschiedene Zinkcarbonat abgesaugt. Nach starkem Einengen des Filtrats erhält man durch vorsichtigen Zusatz von konz. Salzsäure weitere 0,8 g Disulfinsäure. Die Gesamtausbeute beträgt also 1,2 g, entsprechend 50 % der Theorie.

Die noch nicht beschriebene 1,5-Naphthalindisulfinsäure ist eine starke zweibasische Säure, die gut charakterisierte Salze liefert. Die Säure selbst bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 166—167°. Von kaltem Wasser wird sie schwer, von heißem leicht aufgenommen. In Äther ist sie selbst in der Wärme sehr schwer löslich. Alkohol löst in der Kälte wenig, in der Hitze sehr reichlich auf. In anderen gebräuchlichen organischen Solvenzien ist sie auch beim Erwärmen unlöslich. Die Reinigung erfolgt am besten durch Lösen der Säure in möglichst wenig Sodalösung und Fällen der filtrierten Lösung durch vorsichtigen tropfenweisen Zusatz von konz. Salzsäure unter Eiskühlung. Man kann dazu auch das gut krystallisierende Ammoniumsalz verwenden und dieses mit Salzsäure zerlegen.

Die auf den verschiedenen Wegen aus dem Hydrazid, Azid und Chlorid der Sulfonsäure dargestellten Proben der Sulfinsäure waren identisch. Der Mischschmelzpunkt wurde gleichfalls bei 166° gefunden.

0,0984 g gaben 0,1812 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4S_2$ (256):		Gefunden:
S	25,08	25,29 %

1,5-Naphthalindisulfinsäure besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Die alkalische Lösung entfärbt Kaliumpermanganat-

lösung augenblicklich schon in der Kälte unter Abscheidung voluminöser Flocken von Braunstein.

Ammoniumsalz. Krystallisiert beim Einengen der Lösung von 1,5-Naphthalindisulfinsäure in wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbade in fast farblosen, großen Prismen aus und wird durch Abpressen der Krystalle auf Ton rein erhalten. Äußerst leicht löslich in Wasser.

0,0951 g gaben 7,9 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_4N_2S_2$ (290):		Gefunden:
N	9,66	9,64 %

Diammoniumsalz. Entsteht, wie S. 406 erwähnt, aus 1,5-Naphthalindisulfonazid und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung als farbloser, krystalliner Niederschlag und bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schöne, glänzende Prismen vom Schmp. 194°.

0,1241 g gaben 19,2 ccm N bei 16° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4N_4S_2$ (320):		Gefunden:
N	17,49	17,67 %

Ferrisalz. Fällt aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Eisenchloridlösung als in Wasser ganz unlöslicher, amorpher, ziegelroter Niederschlag aus. Nach dem Absaugen und Trocknen hat das Salz eine etwas hellere Farbe. Von Alkalien und verdünnten Säuren wird es in der Kälte nicht zerlegt.

0,0810 g gaben nach dem Behandeln mit rauchender HNO_3 und darauffolgendem Glühen des Rückstandes 0,0150 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_{12}S_6Fe_2$ (874):		Gefunden:
N	12,81	12,92 %

Mit Lösung von Zink- und Kupfersalzen gibt das Ammoniumsalz der Disulfinsäure keine Fällungen, dagegen entsteht mit Merkurisalzlösung ein weißer, amorpher Niederschlag des Merkurisalzes und mit Silbernitrat eine weiße, jedoch rasch unter Violettfärbung sich zersetzende gelatinöse Fällung des Silbersalzes.

Leitet man in die Lösung der Disulfinsäure in Soda Chlor ein, so beginnt sofort die Abscheidung von reinem 1,5-Naphthalindisulfonchlorid, das durch seinen Schmp. 183° und den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. 1 g Disulfinsäure gaben so 1,265 g Disulfonchlorid; berechnet 1,27 g.

1,5-Naphthalin-disulfonsäure-monoäthylester, $C_{10}H_6(SO_3H).SO_3C_2H_5$

Versetzt man das bei der Darstellung des 1,5-Naphthalindisulfonazids aus dem Chlorid erhaltene alkoholische Filtrat mit sehr viel Wasser, so scheiden sich, namentlich beim Schütteln, geringe Mengen eines weißen Körpers in voluminösen Flocken ab, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff bei 147° schmilzt. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man das Chlorid in warmem absoluten Alkohol löst und die Lösung rasch abkühlt.

5 g 1,5-Naphthalindisulfonchlorid wurden in 100 ccm siedendem absoluten Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit Eis rasch abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol und Äther gewaschen. Sie erwiesen sich beim Glühen mit Kalk als chlorfrei. Schmp. 147°. Die Mutterlauge gab auf Zusatz von viel Wasser eine geringe Menge weniger reinen Körpers. Im ganzen wurden erhalten 2,8 g, entsprechend 55% der Theorie.

0,1920 g gaben 0,3227 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6S_2$ (316):		Gefunden:
C	45,55	45,86%
H	3,86	3,93 „

Der so erhaltene 1,5-Naphthalindisulfonsäuremonoäthylester ist sehr leicht löslich in warmem absoluten Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Äther und Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser oder verdünntem Alkohol wird er sehr leicht zur Disulfonsäure verseift.

Pyridinsalz. Die Estersäure löst sich in Pyridin unter starker Erwärmung auf. Beim Erkalten krystallisiert das Pyridinsalz in weißen Nadeln aus. Spielend löslich in kaltem Wasser. Schmp. 242°.

0,1483 g gaben 4,2 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_6S_2, C_5H_5N$ (395):		Gefunden:
N	3,54	3,36%

Versuche zur Darstellung von 1,5-Naphthalindisulfonchloridazid

6,5 g fein zerriebenes 1,5-Naphthalindisulfonchlorid wurden, wie S. 401 beschrieben, mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung

von 1,3 g Natriumazid behandelt. Nach kräftigem Umschütteln wurde sofort abgekühlt und das weiße, krystalline Produkt abgesaugt. Der Schmp. (154°) stieg nach einmaligem Umlösen aus Eisessig auf 155° und blieb dann auch bei weiterem Umkrystallisieren konstant. Unter dem Mikroskop erschienen kleine, scharf ausgebildete, stark lichtbrechende Prismen, die von den gleichfalls aus Eisessig erhaltenen Krystallen des Dichlorids einerseits und des Diazids andererseits nicht zu unterscheiden waren. Ausbeute: 6 g. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2106 g gaben 20,8 ccm N bei 17° und 758 mm.
0,2446 g „ 0,1144 g AgCl.
0,2261 g „ 0,3302 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_6O_4N_2ClS_2$ bzw. $C_{10}H_6(SO_2N_3)_2 + C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$:		Gefunden:
N	12,67	11,52 %
Cl	10,69	11,57 „
S	19,33	19,45 „

In einem zweiten Versuch mit dem gleichen Mengenverhältnis wurde zunächst wie oben verfahren, das Reaktionsgemisch dann aber noch 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt und das Produkt abgesaugt. Dieses (5,5 g) schmolz bei 171° und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 172°; der Schmp. blieb bei weiterem Umlösen unverändert. Die Substanz enthielt beträchtliche Mengen Chlor. Ein dritter Versuch gab nach 10 Minuten langem Kochen des Reaktionsgemisches 4,5 g eines Körpers vom Schmp. 173°, der auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei 174° schmolz und nur geringe Mengen Chlor enthielt.

Die beim zweiten und dritten Versuch erhaltenen Körper wurden nicht weiter untersucht. Das beim ersten Versuch gewonnene Produkt vom Schmp. 155° ging beim Behandeln mit Natriumazid in reines 1,5-Naphthalindisulfonazid vom Schmp. 177° über. Beim Kochen des Produkts mit Alkohol blieb das Azid ungelöst zurück, während das beigemengte Chlorid sich in den Ester verwandelte.

Einwirkung von Hydrazinhydrat. 6 g des Körpers vom Schmp. 155° wurden fein zerrieben, mit der zwei- bis

dreifachen Menge absoluten Alkohols übergossen und darauf in dem gleichen Apparat, wie bei der Reaktion zwischen Hydrazinhydrat und 1,5-Naphthalindisulfonazid, allmählich mit einer Lösung von 2,2 g Hydrazinhydrat in wenig absolutem Alkohol versetzt. Unter spontaner Erwärmung begann auch hier sofort Stickstoffentwicklung. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad trat namentlich zuletzt Ammoniakgeruch auf. Der abgeschiedene Niederschlag wurde abfiltriert und mit absolutem Alkohol gewaschen. Erhalten: 3,7 g. Schmp. 167°. Beim Ausziehen mit warmem Wasser gingen 1,7 g in Lösung. Diese enthielt Diammoniumchlorid und naphthalindisulfinsaures Hydrazin, das aus dem vorhandenen Naphthalindisulfonazid entstanden war. Der wasserunlösliche Rückstand bestand aus Naphthalindisulfonhydrazid, das sich aus dem vorhandenen Disulfonchlorid gebildet hatte. Aus seiner schwefelsauren Lösung fiel mit Benzaldehyd die Dibenzalverbindung aus. Mit viel Aceton am Rückflußkühler gekocht, wurde nach dem Abkühlen der eingeengten Lösung nahezu die berechnete Menge der Diacetonverbindung des Hydrazids vom Schmp. 202° (vgl. S. 405) erhalten, die bei der Analyse folgende Werte lieferte:

0,2018 g gaben 0,3606 g CO_2 und 0,0880 g H_2O.
0,1359 g „ 16,7 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4N_2S_2$ (396):		Gefunden:
C	48,48	48,75 %
H	5,09	4,88 „
N	14,14	14,12 „

Ein gemischtes Chloridazid der 1,5-Naphthalindisulfonsäure kann also auf obigem Weg, durch partielle Umsetzung des Dichlorids mit Natriumazid, nicht erhalten werden.

1,5-Naphthalindisulfonazid und p-Xylol

1,5-Naphthalin-disulfon-p-xylidid,

$C_{10}H_6[SO_2.NH.C_6H_3(CH_3)_2]_2$

10 g Azid wurden in 100 g trockenem p-Xylol gelöst und die Lösung 5 Stunden gekocht. Das entweichende Gas wurde im Verdrängungsapparat aufgefangen; erhalten 1250 ccm, be-

rechnet 1320 ccm Stickstoff. Die aus der braunen Lösung abgeschiedenen dunklen Flocken wurden abgesaugt und durch Waschen mit Äther von dem anhaftenden p-Xylol befreit. Das hellbraune Rohprodukt wurde zunächst durch wiederholtes Auflösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt. Die Substanz wurde darauf mehrmals in heißem Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von heißem Wasser wieder abgeschieden. Ausbeute 9 g oder 62% der Theorie.

Das so erhaltene 1,5-Naphthalindisulfon-p-xylidid bildet ein mikrokristallines Pulver, welches in heißem Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Wasser, Äther, Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff dagegen unlöslich ist. Es schmilzt noch nicht bei 285°.

0,1982 g gaben 0,4895 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.
0,0921 g gaben 4,5 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{26}O_4N_2S_2$ (494):		Gefunden:
C	63,12	63,25%
H	5,30	5,44 „
N	5,67	5,45 „

Hydrolyse. 2 g 1,5-Naphthalindisulfon-p-xylidid wurden mit 10 ccm konz. Salzsäure im Rohr 4 Stunden auf 170—180° erhitzt. Der aus der schwach braun gefärbten Lösung abgeschiedene Krystallkuchen erwies sich als Naphthalin; Schmp. 79°. Aus der filtrierten und alkalisch gemachten Lösung wurde das gebildete p-Xylidin durch Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat gab beim Eindampfen mit Salzsäure einen Rückstand von 0,4 g p-Xylidinhydrochlorid, das nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser bei 225° schmolz; Schmp. nach der Literatur 228°.

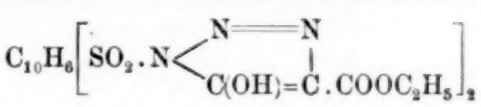
0,1746 g gaben 13,7 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}NCl$ (157,5):		Gefunden:
N	8,89	9,00%

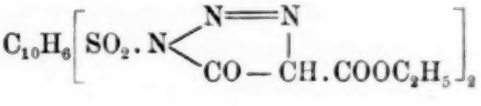
Der alkalische Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde mit Salzsäure angesäuert; die Lösung enthielt Schwefelsäure und gab mit Bariumchlorid einen dicken Niederschlag von Bariumsulfat.

1,5-Naphthalindisulfonazid und Malonester

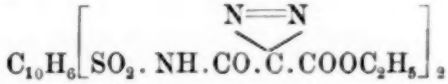
1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol und 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon bzw. 1,5-Naphthalin-disulfaminodiazomalonsäureäthylester,



und



bzw.



I. Kondensation mittels Natriumäthylat

4,6 g Natrium werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst, die heiße Lösung mit 32 g Malonester (2 Mol.) versetzt und sofort unter gutem Umschütteln 33 g feinst gepulvertes 1,5-Naphthalindisulfonazid (etwas weniger als 1 Mol.) zugefügt. Der Alkohol gerät dabei in heftiges Sieden, das auf dem Wasserbad noch eine halbe Stunde fortgesetzt wird. Die sofort eingetretene Gelbfärbung der Flüssigkeit nimmt dabei noch zu. Man destilliert den Alkohol nahezu vollständig ab und nimmt das gelbe Reaktionsprodukt in viel Wasser auf. Von etwas unverändertem Diazid wird abfiltriert, durch dreimaliges Ausziehen mit Äther etwa überschüssiger Malonester entfernt und die klare Lösung unter guter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon bzw. der isomere Diazoester in leichten Flocken aus. Man saugt ab, wäscht mit Wasser gut aus und krystallisiert aus heißem Chloroform unter Zusatz von Alkohol um. Beim Abkühlen erhält man Nädelchen von gelblicher Farbe mit einem schwachen Stich ins Grünliche, die bei 216° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute beträgt 30—35 g, entsprechend 55 bis 60 %. Das so erhaltene Triazolon ist leicht löslich in heißem Chloroform, Aceton, Benzol und Eisessig, unlöslich in

Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin. Von verdünnten Alkalilaugen und Sodalösung wird die Substanz rasch gelöst. Sie gibt mit Eisenchlorid keine Enolreaktion mehr.

0,1986 g gaben 0,3005 g CO_2 und 0,0566 g H_2O.
0,1140 g „ 15,1 ccm N bei 23° und 745 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}O_{10}N_6S_2$ (566):		Gefunden:
C	42,39	42,56 %
H	3,20	3,28 „
N	14,84	14,55 „

Nur einmal wurde bei der Darstellung gleich nach der Fällung der Natriumsalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure die Enolreaktion mit Eisenchlorid erhalten, die auf das Vorhandensein des Oxytriazols schließen ließ. Der frisch gefällte Niederschlag, der keine ölige Beschaffenheit besaß, wurde abgesaugt und sofort mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei im Filtrat vom ungelösten Triazolon beim Abkühlen sich farblose, voluminöse Flocken in geringer Menge ausschieden. Die wäßrige Lösung derselben reagierte stark sauer und zeigte, wie der ausgeschiedene Körper selbst, mit wenig Eisenchlorid eine prächtig tiefviolettrote Färbung, die beim Kochen und nach dem Versetzen der Lösung mit Alkohol bestehen blieb. Der Körper schmolz nicht bis 285°, war spielend löslich in Alkohol und Äther, in Chloroform, Aceton und Benzol dagegen unlöslich. Nach einigen Tagen war das Enol völlig in das Triazolon umgewandelt, wie Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (216°) zeigten.

II. Kondensation mittels Natronlauge

A. In der Kälte. 3,4 g 1,5-Naphthalindisulfonazid und 3,2 g Malonester werden auf 0° abgekühlt und mit 10 ccm eiskalter, doppelt normaler Natronlauge geschüttelt. Unter sofortiger, intensiver Gelbfärbung der Lösung ballen sich der Malonester und das Azid zu öligen Tropfen zusammen, welche in kurzer Zeit erstarren. Nach einigem Stehen in der Kälte ist die Lösung wieder nahezu farblos geworden. Das krystallinisch erstarrte gelbe Natriumsalz des Oxytriazols wird abgesaugt, in kaltem Wasser gelöst, von Spuren unveränderten Azids abfiltriert und ausgeäthert, um noch vorhandenen Malon-

ester zu entfernen. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt das Triazolon aus. Ausbeute 3,8—4 g, entsprechend 66—70%.

B. In der Wärme. 1,7 g Azid wurden mit 3,2 g Malonester auf dem Wasserbad erwärmt und mit einer heißen Mischung von 7 ccm doppelt normaler Natronlauge und 21 ccm Wasser versetzt. Dabei trat Gelbfärbung und rasch völlige Lösung ein. Der Geruch des Malonesters verschwand infolge der Verseifung zu Malonsäure, während der dabei gebildete Alkohol ins Sieden geriet. Allmählich war auch schwacher Naphthalingeruch wahrnehmbar. Von Spuren unveränderten Azids wurde abfiltriert und die Lösung unter Kühlung mit Eis mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Der ausgeschiedene Körper erwies sich als das bekannte 1,5-Naphthalindisulfonamid.[1]) Ausbeute: 1 g entsprechend 71% der Theorie.

III. Versuch zur Kondensation ohne Alkali bei vermindertem Druck

3,4 g fein gepulvertes Azid wurden mit 6,4 g (4 Mol.) Malonester im Fraktionskolben bei 20 mm Druck im siedenden Wasserbad erwärmt. Gasentwicklung trat nicht auf. Nach einiger Zeit begannen sich Krusten von gelbbraun gefärbten Krystallen an der Wandung des Gefäßes über der Flüssigkeit abzusetzen, während in gleichem Maße das am Boden liegende Azid an Menge abnahm. Nach zehnstündigem Erwärmen wurde der Druck auf 11 mm erniedrigt und der überschüssige Malonester möglichst vollständig abdestilliert. Nach dem Erkalten wurde aus dem festen Rückstand noch vorhandener Malonester mit Äther ausgezogen, in welchem sowohl das Azid als auch eventuell entstandenes Triazolon völlig unlöslich sind. Dabei wurden 3,35 g, also fast das gesamte Azid, wiedergewonnen; Schmp. und Mischschmp. 177°.

Salze des 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazols

Natriumsalz. Wird rein in feinen, weißen, irisierenden Blättchen erhalten, indem man das bei der Kondensation von

[1]) Fierz-David u. Hasler, Helv. Chim. 6, 1139 (1923).

1,5-Naphthalindisulfonazid mit Malonester durch Natriumäthylat bzw. Natronlauge abgeschiedene rohe Natriumsalz aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Es zersetzt sich bei 210 bis 211° nach vorherigem Sintern unter schwacher Braunfärbung, ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und wird selbst durch Kochen der wäßrigen Lösung nicht zerlegt.

0,2396 g gaben 0,0440 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_{10}N_6S_2Na_2$ (610):		Gefunden:
Na	7,54	7,49 %

Kaliumsalz. Scheidet sich aus der wäßrigen konzentrierten Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger konzentrierter Kaliumchloridlösung in gelblichen, glänzenden Prismen ab. In kaltem Wasser schwer, in heißem etwas leichter löslich.

0,2438 g gaben 0,0652 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_{10}N_6S_2K_2$ (642):		Gefunden:
N	12,17	12,00 %

Ammoniumsalz. Fällt aus der heißen Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von viel konzentrierter Ammoniumchloridlösung in kleinen, glänzenden Prismen aus. Diese werden zur Trennung von noch vorhandenem Natriumsalz in wenig heißem Wasser gelöst, wiederum eine konzentrierte Ammoniumchloridlösung zugefügt, abgekühlt und die nach einiger Zeit entstandenen Krystalle abgesaugt. Nach dem Waschen mit wenig kaltem Wasser ist das Salz rein. Es schmilzt unter Zersetzung bei 181°.

Pyridinsalz. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes wird mit Pyridin und wenig Salzsäure versetzt, wobei kleine, gelbliche Prismen vom Schmp. 188° ausfallen. Das Salz entsteht auch beim Auflösen des Triazolonderivates in Pyridin und wird aus der so erhaltenen klaren, gelben Lösung durch Zusatz von Äther abgeschieden. Man krystallisiert das Salz aus Chloroform, worin es schon in der Kälte spielend löslich ist, unter Zusatz von viel trocknem Äther um. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol, Pyridin, Chloroform und in heißem Aceton.

0,1992 g gaben 26,7 ccm N bei 17° und 756 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{28}O_{10}N_8S_2$ (724):		Gefunden:
N	15,47	15,40 %

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Chlorbarium- oder Chlorcalciumlösung äußert fein krystalline, weiße Fällungen der betreffenden Erdalkalisalze. Auch die meisten amorphen Schwermetallsalze sind schwer löslich, von denen sich das weiße Silber- und das blaugrüne Kupfersalz unter Gasentwicklung und Verfärbung rasch zersetzen.

1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäure-5-oxytriazol und 1-(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäure-5-triazolon bzw. 1,5-Naphthalin-disulfaminodiazomalonsäure

4 g 1(1,5-Naphthalindisulfon)-bis-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon bzw. der isomere Diazoester werden mit 10 ccm doppelt normaler Natronlauge und 30 ccm Wasser etwa 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine klare, gelbe Lösung entstanden ist. Diese wird unter guter Kühlung tropfenweise mit eiskalter konzentrierter Salzsäure versetzt, wobei die freie Säure als weißer, aus feinen mikroskopischen Nädelchen bestehender Niederschlag ausfällt. Ausbeute: 3,2 g entsprechend 89%. Die Substanz ist äußerst unbeständig und ändert beim Aufbewahren ihren Schmelzpunkt. Die Analysen wurden daher mit möglichst frisch bereitetem Material ausgeführt.

0,1805 g gaben 0,2760 g CO_2 und 0,0370 g H_2O.
0,1281 g „ 17,9 ccm N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_{10}N_6S_2$ (510):		Gefunden:
C	37,64	37,35%
H	1,98	2,06 „
N	16,47	15,80 „

Die Säure ist in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform leicht löslich; von Tetrachlorkohlenstoff wird sie schwerer, von Benzol und Ligroin gar nicht aufgenommen.

1,5-Naphthalin-disulfaminoglykolsäure, $C_{10}H_6(SO_2.NH.CO.CH_2.OH)_2$.

5,1 g 1,5-Naphthalindisulfaminodiazomalonsäure werden mit der 20fachen Menge Wasser am Verdrängungsapparat erwärmt. Bei etwa 70° beginnt unter starker Schaumbildung

lebhaft Gas zu entweichen, ein Gemisch von Kohlendioxyd und Stickstoff. In einen vorgelegten Natronkalkrohr wurden 0,80 g Kohlendioxyd (berechnet 0,88 g) absorbiert, während im anschließenden Meßzylinder 425 ccm Stickstoff (berechnet 448 ccm) aufgefangen wurden. Die heiße Lösung wird von geringen Mengen ungelöster Substanz abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich 1,5-Naphthalindisulfaminoglykolsäure in langen Nadeln ab. Beim Einengen der Mutterlauge wird noch eine weitere Menge erhalten. Gesamtausbeute: 3,0 g oder 75% der Theorie. Schmelzpunkt 247—248° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

0,1819 g gaben 0,2785 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.
0,1540 g „ 9,3 ccm N bei 15° und 763 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_8N_2S_2$ (402):		Gefunden:
C	41,81	41,54%
H	3,51	3,54 „
N	6,97	7,19 „

Hydrolyse. 2,01 g 1,5-Naphthalindisulfaminoglykolsäure werden mit konz. Salzsäure einige Zeit zum schwachen Sieden erwärmt. Das entstandene 1,5-Naphthalindisulfonamid fällt völlig aus, wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man krystallisiert um, indem man in starkem, wäßrigem Ammoniak löst und auf dem Wasserbade das Ammoniak allmählich verjagt; dabei scheiden sich die weißen Blättchen des Sulfamids auf der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Ausbeute: 1,3 g oder 91% der Theorie. Der Körper wurde durch die Stickstoffbestimmung identifiziert, da ein Schmelzpunkt[1]) nicht beobachtet werden kann.

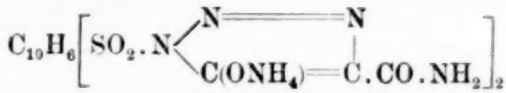
0,1116 g gaben 9,9 ccm N bei 20° und 761 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4N_2S_2$ (286):		Gefunden:
N	9,79	10,11%

Das Filtrat vom Sulfamid wurde zum Nachweis der Glykolsäure mit etwas konzentrierter Salpetersäure in der Wärme digeriert und die entstandene Oxalsäure als Calciumsalz gefällt.

[1]) Fierz-David u. Hasler, Helv. Chim. 6, 1139 (1923).

Ammoniumsalz des 1,5-Naphthalindisulfon-bis-4-carbonamid-5-oxytriazols,

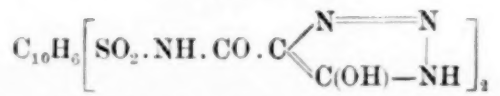


6 g 1,5-Naphthalindisulfonaminodiazomalonester werden mit 25 ccm konz. wäßrigem Ammoniak 2 Stunden in der Bombe auf 90—100° erwärmt. Die klare, gelbe Lösung wird in einer Schale auf dem Wasserbade von dem überschüssigen Ammoniak befreit. Dabei scheidet sich eine geringe Menge 1,5-Naphthalindisulfonamid in weißen Blättchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Die davon getrennte Lösung wird zur Krystallisation eingeengt. Nach dem Erkalten fällt das Ammoniumsalz in weißen Tafeln aus. Schmp. 196—197°.

0,1448 g gaben 0,1912 g CO_2 und 0,0523 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_8N_{10}S_2$ (542):		Gefunden:
C	36,23	36,02 %
H	3,55	4,04 „

4-(1,5-Naphthalindisulfonamidocarbon)-bis-5-oxytriazol,



Säuert man die Mutterlauge des oben beschriebenen Ammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure vorsichtig an, so fällt eine schmierige, zähe, weiße Masse aus, die sich zusammenballt und nach dem Aufstreichen auf Ton in etwa einer Stunde krystallinisch erstarrt. Schmp. 200°. Nach dem Lösen in Ammoniak und erneutem Fällen mit kalter verdünnter Salzsäure ist der Körper rein. Schmp. 202°. 4(1,5)-Naphthalindisulfamidocarbon)-bis-5-oxytriazol ist in heißem Wasser und heißem Alkohol leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid in diesen Lösungen eine blutrote Färbung. In Aceton, Chloroform, Benzol und Äther ist die Verbindung unlöslich.

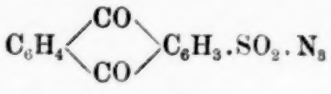
0,2174 g gaben 0,2856 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.
0,1022 g „ 19,2 ccm N bei 15° und 751 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_8N_8S_2$ (508):		Gefunden:
C	35,17	35,02 %
H	3,12	3,39 „
N	22,05	22,21 „

VIII. Umsetzungen des β-Anthrachinonsulfonazids

Von **Theodor Curtius** † und **Hans Derlon**

β-Anthrachinon-sulfon-azid,



Das erforderliche β-Anthrachinonsulfonchlorid wurde aus käuflichem β-anthrachinonsulfonsaurem Natrium, dem sogenannten Silbersalz des Handels, dargestellt. Dieses wurde zunächst durch einmaliges Umfällen der wäßrigen Lösung mit Alkohol gereinigt und dann mittels Phosphorpentachlorid nach den Angaben von Mac Houl[1]) in das Chlorid vom Schmp. 193° übergeführt. Wir fanden dabei, daß bei Anwendung von nicht absolut-, sondern nur lufttrockenem Salz die Reaktion viel leichter in Gang kommt und ohne äußere Wärmezufuhr fast zu Ende verläuft. Das gebildete Phosphoroxychlorid und überschüssiges Phosphorpentachlorid werden durch Aufkochen mit viel Wasser zerstört und der Rückstand aus Toluol umkrystallisiert. Aus 145 g Natriumsalz erhält man so 50—55 g reines, umkrystallisiertes Chlorid.

Zur Überführung in β-Anthrachinonsulfonazid erhitzt man 100 ccm 96 prozent. Alkohol in einem weithalsigen Kolben zum Sieden und fügt auf einmal unter Umschütteln 10 g möglichst fein gepulvertes Chlorid und hierauf sofort eine konz. wäßrige Lösung von 2 g Natriumazid zu, die vorher bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol versetzt wurde. Das Eintragen des Chlorids und der Natriumazidlösung muß rasch geschehen, da ersteres durch den siedenden Alkohol leicht verestert wird. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich von selbst weiter. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Azid abgesaugt. Aus der Mutterlauge krystallisieren nach längerem Stehen große Blätter von β-Anthrachinonsulfonamid[2]) aus. Das rohe Azid wird zur Entfernung unveränderten Chlorids mit Ligroin oder Toluol ausgezogen und hierauf aus heißem 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne, gelbe Blätter, die

[1]) Ber. 13, 692 (1880).
[2]) Ebenda.

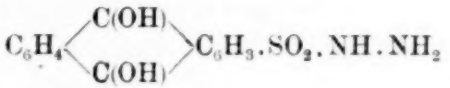
völlig chlorfrei sind und bei 153° schmelzen. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft das Azid unter starker Rauchentwicklung. Es ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Toluol, in Wasser und in Äther ist es dagegen schwer löslich.

0,1422 g gaben 15,4 ccm N bei 18° und 754 mm.

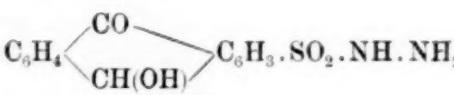
Berechnet für $C_{14}H_7O_4N_3S$ (313):		Gefunden:
N	13,42	12,6 %

β-Anthrachinonsulfonchlorid und Hydrazin

Man konnte dabei die Bildung von β-Anthrachinonsulfonhydrazid erwarten; infolge gleichzeitiger Reduktion entsteht indessen so β-Anthrahydrochinonsulfonhydrazid bzw. β-Oxanthranolsulfonhydrazid,



bzw.



10 g Anthrachinonsulfonchlorid werden in einem Porzellanmörser mit wenig Wasser befeuchtet und dann langsam mit 17 ccm Hydrazinhydrat zusammengerieben. Das Gemisch färbt sich unter lebhafter Erwärmung und Gasentwicklung sofort rot. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird die Masse in wenig heißem Wasser gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrazid als roter Schlamm ab. Durch Umkrystallisieren aus etwa 250 ccm heißem 96 prozent. Alkohol werden schöne, rote Flocken erhalten vom Schmp. 222—223°. Ausbeute: 5,1 g. Die Mutterlaugen liefern beim Einengen noch etwa 3 g eines weniger reinen Produktes.

I. 0,1932 g gaben 0,3931 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.
0,2428 g „ 19,4 ccm N bei 24° und 750 mm.
0,2723 g „ 0,2166 g $BaSO_4$.

II. 0,2023 g „ 0,4102 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.
0,2450 g „ 20,4 ccm N bei 23° und 750 mm.
0,1854 g „ 0,1394 g $BaSO_4$.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{14}H_{10}O_4N_2S$ (302): Anthrachinonsulfon-hydrazid	$C_{14}H_{12}O_4N_2S$ (304): Anthrahydrochinon-sulfonhydrazid	I.	II.
C	55,6	55,26	55,5	55,3 %
H	3,3	3,98	4,41	4,21 „
N	9,27	9,24	8,8	9,2 „
S	10,6	10,53	10,92	10,32 „

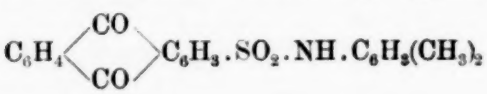
Außer den bei obigen Analysen gefundenen Werten für Wasserstoff spricht auch die rote Farbe des Körpers für die angenommene Formel eines Anthrahydrochinon- bzw. Oxanthranolderivates.

Acetonverbindung. Scheidet sich aus der Lösung des Hydrazids in warmem Aceton beim Erkalten in schönen, gelben, glitzernden Krystallen aus, die nach nochmaligem Umlösen aus Aceton bei 165° schmelzen.

Einwirkung von salpetriger Säure. Säuert man die wäßrige Lösung äquimolekularer Mengen von Hydrazid und Natriumnitrit unter Kühlung mit Essigsäure an, so scheiden sich sofort gelbe Flocken aus, die aber sehr schnell unter Aufschäumen in einen dicken, gelben Schlamm übergehen. Dieser ist in 10 prozent. Natronlauge unter Gasentwicklung und starker Rotfärbung löslich; beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt wieder ein gelber Niederschlag aus. Nach diesem Verhalten stellt der Körper vielleicht Oxanthranolsulfonsäure dar. Ein Azid konnte so nicht erhalten werden.

β-Anthrachinonsulfonazid und p-Xylol

β-Anthrachinon-sulfon-p-xylidid,



5 g β-Anthrachinonsulfonazid wurden mit 50 g reinem p-Xylol (Schmp. 13,2°) am Verdrängungsapparat zum Sieden erhitzt. Nach fünfstündigem Kochen hatte sich etwas mehr Gas entwickelt, als der Abgabe von 1 Mol. Stickstoff entspricht. Nach dem Erkalten wurde von dem am Boden ausgeschiedenen braunen Körper abgegossen. Aus der Xylol-

lösung wurde beim Eindampfen noch etwas unangegriffenes Azid vom Schmp. 153° erhalten. Der braune Niederschlag ging beim Auskochen mit 96 prozent. Alkohol teilweise in Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein bräunliches Pulver aus vom Schmp. 200°. Dieses wurde nochmals in Alkohol gelöst, worauf sich nunmehr beim Erkalten schöne, braune Nadeln von β-Anthrachinonsulfon-p-xylidid abschieden. Die Ausbeute an reinem Xylidid betrug 0,7 g.

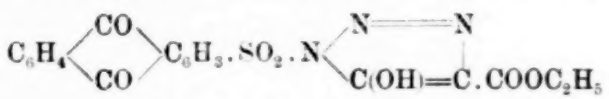
6,391 mg gaben 0,213 ccm N bei 20° und 774 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}O_4NS$ (391):		Gefunden:
N	3,58	3,95 %

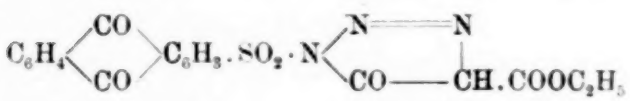
Die beim Ausziehen mit Alkohol übriggebliebene schwarze Masse wurde mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade digeriert und vom Ungelösten abfiltriert. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure fiel eine gelbe Schmiere aus, die nicht näher untersucht wurde.

β-Anthrachinonsulfonazid und Malonester

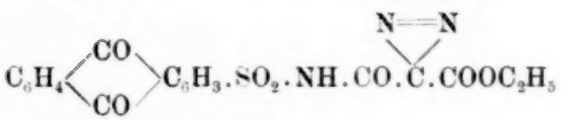
1-(β-Anthrachinonsulfon)-4-carbonsäureäthylester-5-oxytriazol und 1-(β-Anthrachinonsulfon-4-carbonsäureäthylester-5-triazolon bzw. β-Anthrachinonsulfaminodiazomalonsäureäthylester,



und



bzw.



0,5 g Natrium werden in 25 ccm Alkohol gelöst, dann zuerst 1,6 g Malonsäurediäthylester und hierauf eine Suspension von 3,1 g β-Anthrachinonsulfonazid in Alkohol hinzugefügt und gut umgeschüttelt. Die Mischung, die sich vorübergehend rot färbt, wird nach $1^1/_2$ stündigem Stehen zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt, der Rückstand mit

viel Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und der abgeschiedene Triazolon- bzw. Diazoester abgesaugt. Das Rohprodukt schmilzt bei 183° unter Zersetzung. Es wird zuerst aus Eisessig und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt aber unverändert bleibt. Die Substanz ist in Ammoniak leicht löslich und wird daraus mit Säuren wieder gefällt.

5,003 mg gaben 0,403 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_7N_3S$ (427):		Gefunden:
N	9,84	9,82 %

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Einwirkung von Carbaminazid auf Fumarsäureester

Von **Theodor Curtius**† und **Wilhelm Dörr**[1])

(Eingegangen am 17. Februar 1930)

Nach den Untersuchungen von Curtius und Friedrich Schmidt[2]) gehört Carbaminsäureazid (I), das schon vor längerer Zeit gleichzeitig von Thiele und Stange[3]) sowie von Curtius und Heidenreich[4]) dargestellt wurde, zu den sogenannten „starren" Aziden. So liefert es ähnlich den Sulfonaziden[5]) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung von Stickstoff einen „starren" Rest (II), der sich dann an den Kohlenwasserstoff anlagert. Aus Carbaminazid und Benzol entsteht so Phenylharnstoff (III), welch letzterer bei der hohen Reaktionstemperatur in bekannter Weise weiter in Diphenylharnstoff übergeht.

$$\text{I } NH_2.CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} \text{II } NH_2.CO.N\lessdot$$

$$\xrightarrow{+C_6H_6} \text{III } NH_2.CO.NH.C_6H_5$$

Andererseits zerfällt Carbaminazid (I) sehr leicht in Isocyansäure (IV) und Stickstoffwasserstoffsäure, von denen erstere teils als Cyanursäure auftritt, teils mit dem starren Rest (II) Urazol (V) bildet, während letztere, wie auch in anderen Fällen[6]), in Ammoniumazid und Stickstoff gespalten wird.

---

[1]) Vgl. Wilhelm Dörr, „Die Einwirkung von Carbaminazid auf Fumarsäurediäthylester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1923. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

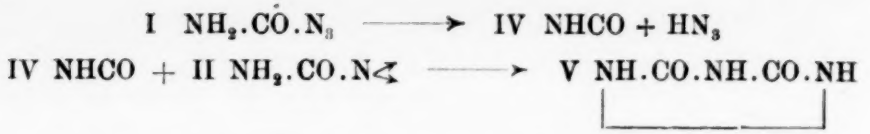
[2]) Dies. Journ. [2] **105**, 178 (1922).

[3]) Ber. **27**, 31 (1894); Ann. Chem. **283**, 1 (1894).

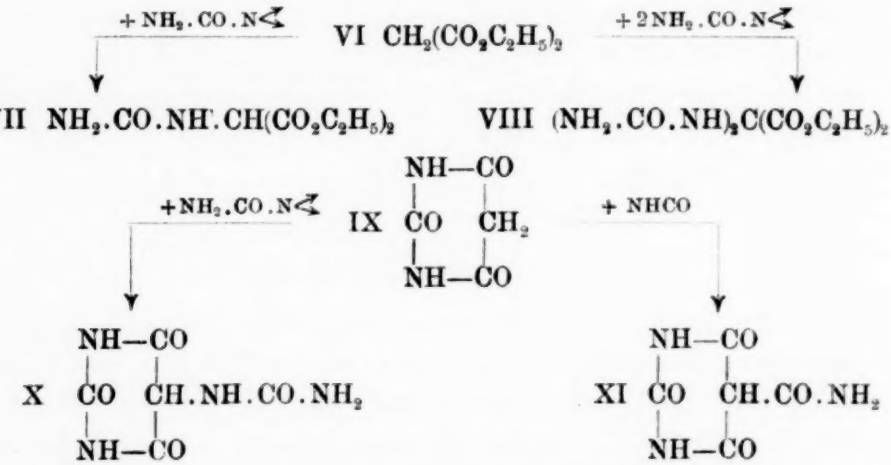
[4]) Ber. **27**, 56 (1894); dies. Journ. [2] **52**, 454 (1895).

[5]) Curtius, dies. Journ. [2] **125**, 303 (1930).

[6]) Vgl. Bertho, Ber. **59**, 590 (1926).



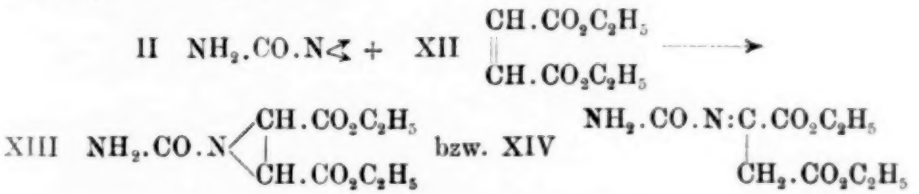
Auch bei der Einwirkung von Carbaminazid auf Malonester und Barbitursäure (Malonylharnstoff) verlaufen beide Reaktionen, die Abspaltung von Stickstoff und der Austritt von Stickstoffwasserstoff, nebeneinander. So erhielten Curtius und Ehrhart[1]) aus Carbaminazid und Malonester (VI) unter Anlagerung des starren Restes (II) Ureidomalonester (VII) und Diureidomalonester (VIII), in der Hauptmenge aber Cyanursäure bzw. Urazol (V). Bei der Einwirkung von Carbaminazid auf Barbitursäure (IX) konnte analog durch Anlagerung des starren Restes Pseudoharnsäure (X) entstehen, die aber nicht beobachtet wurde, vielmehr trat unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff die zunächst gebildete Isocyansäure (IV) mit der Barbitursäure zu Malobiursäure (XI) zusammen.



Wir haben nunmehr das Verhalten von Carbaminazid gegen Fumarsäureester untersucht. Hierbei ergab sich die interessante Tatsache, daß keinerlei Zerfall des Carbaminazids unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff eintritt, sondern der unter Stickstoffabspaltung gebildete starre Rest sich ausschließlich mit einem Molekül Fumarsäureester vereinigt.

[1]) Ber. **56**, 1577 (1923).

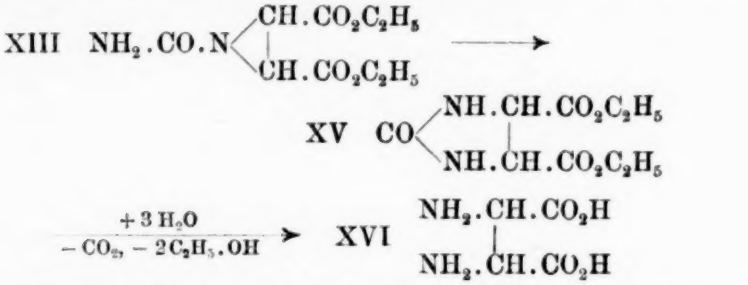
Aus Carbaminazid und Fumarsäurediäthylester (XII) entsteht so schon bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad, am besten unter vermindertem Druck, durch Anlagerung des starren Restes (II) in einer Ausbeute bis zu 40% eine gut krystallisierende Verbindung vom Schmp. 154°. Für dieses Additionsprodukt kommen zwei Formeln (XIII und XIV) in Frage; nach Formel XIII lagert sich der starre Rest an die Kohlenstoffdoppelbindung, nach Formel XIV an eines der beiden mittleren Kohlenstoffatome des Fumarsäureesters an unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms. In letzterem Falle müßte die Substanz bei der Hydrolyse leicht in Harnstoff und Oxalessigsäure bzw. deren weitere Spaltungsprodukte, Oxalsäure und Essigsäure oder Kohlendioxyd und Brenztraubensäure, zerfallen; ein derartiger Zerfall wurde indessen nicht beobachtet. Obiger Körper dürfte demnach als Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester (XIII) zu betrachten sein. Die gleiche Substanz konnten wir auch durch Einwirkung von Carbaminazid auf Maleinsäurediäthylester gewinnen.



Neben dem unmittelbar auskrystallisierenden Ester (XIII) vom Schmp. 154° wird beim Erhitzen von Carbaminazid und Fumarsäurediäthylester noch ein dickes, bernsteingelbes Öl erhalten. Durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure ließ sich daraus ein Körper vom Schmp. 93° ausziehen, der überraschenderweise die gleiche Zusammensetzung wie obiger Ester (XIII) besaß. Diese isomere Verbindung bildet sich auch aus dem reinen hochschmelzenden Ester (XIII) durch kurzes Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, während bei längerer Einwirkung unter Abspaltung von Kohlendioxyd die bereits auf anderen Wegen[1]) dargestellte Diaminobernsteinsäure (XVI) entsteht. Nach diesem Verhalten dürfte der isomere, niedrig

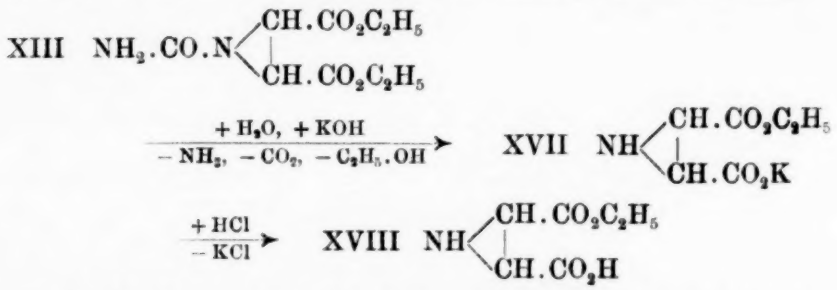
[1]) Lehrfeld, Ber. **14**, 1817 (1881); Tafel, Ber. **20**, 247 (1887); Farchy u. Tafel, Ber. **26**, 1982 (1893).

schmelzende Ester die Konstitution eines Carbodiaminobernsteinsäurediäthylesters (XV) besitzen.



Der unbeständige Dreierring geht also dabei zunächst in den beständigeren Fünferring über.

Mit alkoholischem Kali spaltet der Diäthylester (XIII) vom Schmp. 154° unter halbseitiger Verseifung gleichzeitig auch Ammoniak und Kohlendioxyd ab; das so entstehende Esterkaliumsalz (XVII) gibt mit Salzsäure die freie Estersäure (XVIII), die aus dem Diäthylester (XIII) auch durch Lösen in Soda und nachheriges Ansäuern erhalten wird.

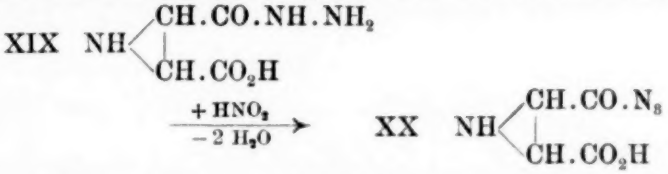


Diese Verbindung, die „Äthylätherimidobernsteinsäure", wurde auf anderem Wege bereits von Lehrfeld[1]) sowie von Hell und Poliakoff[2]) dargestellt, die den Schmp. 100° bzw. 98° fanden, während die von uns erhaltene Estersäure nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 73° schmolz, aber schon im Exsiccator in ein merkwürdiges, um eine Molekel Wasser ärmeres Anhydrid vom Schmp. 93° überging.

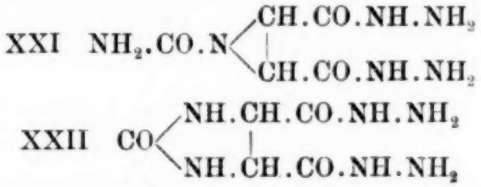
Mit Hydrazin liefert Iminobernsteinsäuremonoäthylester (XVIII) ein Hydrazid-Diammoniumsalz, aus dem mit Salzsäure unter Abspaltung von Diammoniumchlorid die freie Iminosuccinhydrazidsäure (XIX) erhalten wird. Diese

[1]) Ber. **14**, 1822 (1881).
[2]) Ber. **25**, 646 (1892).

gibt endlich in stark salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit die feste, merkwürdig beständige Iminosuccinazidsäure (XX).

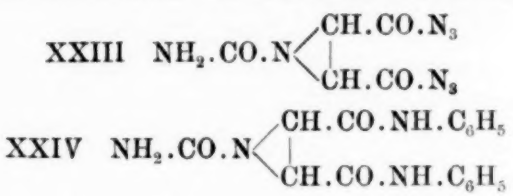


Den beiden isomeren Diäthylestern (XIII und XV) entsprechen auch zwei isomere Hydrazide, das Amidocarboniminobernsteinsäuredihydrazid (XXI) und das Carbodiaminobernsteinsäuredihydrazid (XXII), die gleichzeitig nebeneinander auch aus dem reinen Ester (XIII) und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung infolge teilweisen Übergangs in den isomeren Ester (XV) erhalten werden, während der reine Ester (XV) so nur das zugehörige Hydrazid (XXII) liefert. Zur Trennung des Gemisches der Hydrazide dient die leichtere Löslichkeit des Hydrazids (XXII) in heißem Wasser. Dieses ist ferner deutlich gelb gefärbt, während das isomere Hydrazid (XXI) völlig farblos ist.



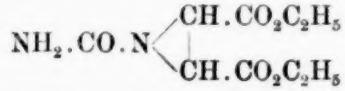
Beide Hydrazide verkohlen beim Erhitzen ohne zu schmelzen und liefern mit Salzsäure Hydrochloride, die merkwürdigerweise schon im Vakuum über Kali alle gebundene Salzsäure wieder abgeben.

Amidocarboniminobernsteinsäuredihydrazid (XXI) wurde endlich noch in stark salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit in das zugehörige ölige Diazid (XXIII) übergeführt, das sich sehr leicht unter Stickstoffentwicklung zersetzt und durch Umwandlung in das entsprechende feste Dianilid (XXIV) mittels Anilin in ätherischer Lösung näher charakterisiert wurde.



Beschreibung der Versuche

Amidocarbon-iminobernsteinsäure-diäthylester,



20 g Carbaminazid werden mit 100 g Fumarsäurediäthylester (Sdp. 108,5° bei 14 mm) am Verdrängungsapparat auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei unter Gasentwicklung nach einigen Stunden gelb. Die Hauptmenge des Gases entweicht in den ersten 20 Stunden. Das Gas enthält kein Kohlendioxyd und nur Spuren Stickstoffwasserstoff; es ist fast reiner Stickstoff. Nach 41 stündigem Erhitzen waren 3510 ccm Stickstoff abgespalten; berechnet 5208 ccm. Das ölige Reaktionsgemisch wird mit 5 ccm absolutem Alkohol verrieben. Nach ungefähr 4 tägigem Stehen scheiden sich reichlich Krystalle ab, die sich allmählich besonders beim Reiben mit dem Glasstab noch vermehren. Sollte die Krystallbildung länger ausbleiben, so kann man sie durch Impfen mit fertigem Ester hervorrufen. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig absolutem Alkohol wird das Rohprodukt 4—5 mal aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten: 12,7 g entsprechend 23,7 % der Theorie (auf Carbaminazid berechnet).

Noch bessere Ausbeute erhält man bei kürzerem Erhitzen der Komponenten unter vermindertem Druck nach folgendem Verfahren):

20 g Carbaminazid und 100 g Fumarsäurediäthylester werden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, wobei starke Stickstoffentwicklung einsetzt. Nach 2 Stunden wird der Kühler mit einer Saugpumpe verbunden. Unter steter Kontrolle des Druckes (80—100 mm) geht die Stickstoffabspaltung äußerst lebhaft weiter. Nach 12 stündigem Erhitzen wird das gelbe, in der Hitze leicht flüssige Reaktionsgemisch in einen vorgewärmten Erlenmeyer umgegossen, mit wenig kaltem Alkohol verrieben und im Vakuum stehen gelassen. Nach 1—2 Tagen scheidet sich ein grob krystalliner Niederschlag aus, der sich im Laufe weiterer 4—8 Tage besonders beim Reiben noch beträchtlich vermehrt. Die Masse wird

abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol gewaschen. Ausbeute: ungefähr 40 % (auf das angewandte Carbaminazid berechnet).

Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester löst sich schon in der Hälfte seines Gewichtes siedenden Alkohols; in kaltem Alkohol ist er viel schwerer löslich, in Äther, Chloroform und Benzol unlöslich. Durch Umkrystallieren aus Alkohol erhält man schöne, weiße, rhombische Blättchen vom Schmp. 154°. Aus einer Lösung in heißer, verdünnter Salzsäure scheidet sich der Ester beim Erkalten unverändert in lanzettenartigen Formen wieder aus.

I. 0,163 g gaben 0,282 g CO_2 und 0,0973 g H_2O.
0,140 g „ 15,2 ccm N bei 20° und 753 mm.
II. 0,181 g „ 0,313 g CO_2 und 0,102 g H_2O.
0,178 g „ 19,9 ccm N bei 22° und 748 mm.
III. 0,203 g „ 22,8 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_{14}O_5N_2$ (230):		Gefunden: I.	II.	III.	
C	46,96	47,25	47,2	—	%
H	6,08	6,60	6,25	—	„
N	12,18	12,4	12,4	12,31	„

Das Molekulargewicht wurde durch die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung des Esters in Acetophenon bestimmt. Molekulare Depression in 100 g Acetophenon: 56,5°.

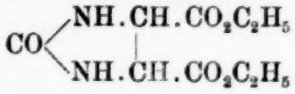
I. 0,103 g gaben in 37,012 g Acetophenon 0,070° Depression.
II. 0,145 g „ „ 33,184 g „ 0,113° „
III. 0,302 g „ „ 33,184 g „ 0,241° „
IV. 0,403 g „ „ 33,184 g „ 0,320° „

Berechnet für $C_9H_{14}O_5N_2$:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Mol.-Gew.	230	224	218	213	209

Carbaminazid und Maleinsäurediäthylester.

Hierbei wurde, wie bei dem letzten Versuch unter vermindertem Druck, verfahren und der gleiche Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester vom Schmp. 154° erhalten. Auch die Mischung zweier aus Fumar- und aus Maleinsäureester erhaltenen Proben zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute war aber geringer, nämlich nur 10—15 %.

Carbo-diaminobernsteinsäure-diäthylester,



I. Darstellung aus dem Filtrat des Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylesters

Aus dem öligen Filtrat wird der Alkohol und der größte Teil des Fumaresters bei 12 mm abdestilliert. 20 g des Rückstandes werden mit verdünnter Salzsäure übergossen und etwa 10 Minuten auf dem Wasserbad digeriert. Ein Teil der Substanz löst sich dabei auf. Die salzsaure Lösung wird abgegossen und im Exsiccator über Kali völlig eingedunstet. Das zurückbleibende Öl erstarrt krystallinisch. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser (15 ccm) erhält man 0,5 g eines weißen, schön krystallinen Körpers vom Schmp. 93°.

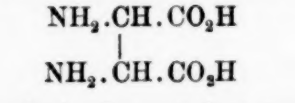
II. Darstellung aus reinem Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester

2 g des reinen Esters vom Schmp. 154° werden mit 5 ccm verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, bis sich die Lösung leicht gelb färbt und nach dem Erkalten keine Krystalle mehr abscheidet. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung im Vakuum über Kali hinterbleibt eine zähe Masse, die, aus heißem Wasser umkrystallisiert, 0,2 g des isomeren Esters vom Schmp. 93° liefert.

0,0905 g gaben 0,156 g CO_2 und 0,051 g H_2O.
0,101 g „ 7,7 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $C_9H_{14}O_5N_2$ (230):		Gefunden
C	46,96	47,19 %
H	6,08	6,33 „
N	12,18	12,34 „

Diaminobernsteinsäure,



2 g Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester werden mit 5 ccm verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad digeriert.

Unter Entwicklung von Kohlendioxyd tritt zuerst Gelb-, nach 20 Minuten Rotfärbung ein. Hierauf wird die überschüssige Salzsäure im Vakuum entfernt. Dabei scheidet sich die schwer lösliche Diaminobernsteinsäure in dünnen, rosa gefärbten Blättchen aus. Zur Reinigung wird die Säure nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit warmem Wasser in Ammoniak gelöst und durch Eindampfen wieder gefällt. Schmp. 246°; bei 250° trat unter Gasentwicklung und Braunfärbung Zersetzung ein. Ausbeute: 0,4 g oder 25%.

0,132 g gaben 21,5 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_4N_2$ (148):		Gefunden:
N	18,9	18,3%

Die Säure ist identisch mit der schon früher auf anderen Wegen von Lehrfeld[1]) und von Tafel[2]) dargestellten Mesodiaminobernsteinsäure.

Saures Kaliumsalz. 3 g Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester werden unter Kühlung in eine Lösung von 1,2 g Ätzkali in 5 ccm Wasser gegeben. Der Ester löst sich dabei unter Erwärmung auf. Bei vorsichtigem Neutralisieren mit Salzsäure scheidet sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd aus der sauer reagierenden Flüssigkeit das Monokaliumsalz der Diaminobernsteinsäure in schönen Tafeln aus. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und läßt sich aus heißem Wasser unverändert umkrystallisieren. Beim Erhitzen über 300° trat Verkohlung ein. Nach den Analysen ist das erhaltene Salz aber nicht ganz einheitlich.

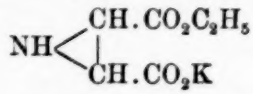
3 g saures Kaliumsalz werden 5 Minuten mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure aufgekocht. Es tritt vollkommene Lösung ein. Beim Abkühlen scheiden sich schöne, rhombische Tafeln ab, die sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen. Diese Substanz ist frei von Kalium, zeigt aber wiederum keinen Schmelzpunkt, sondern erst über 350° Verkohlung. Ausbeute: 2 g. Der so erhaltene Körper war weder die erwartete Diaminobernsteinsäure, noch Iminobernsteinsäure, sondern gab bei verschiedenen Analysen zwar unter sich übereinstimmende, aber unerwartete Resultate. Ihrem Verhalten nach

[1]) Ber. 14, 1817 (1881).

[2]) Ber. 20, 247 (1887); Farchy u. Tafel, Ber. 26, 1982 (1893).

ist die Substanz einheitlich, wie auch die mikroskopische Untersuchung bestätigte.

Iminobernsteinsäure-monoäthylestersaures Kalium,

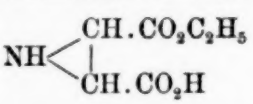


10 g Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und unter Kühlung und Umschütteln eine alkoholische Lösung von 3,8 g Ätzkali (1 Mol. = 2,44 g) innerhalb einer Stunde zugegeben. Dabei tritt Geruch nach Ammoniak auf. Nach 3—4 Stunden scheiden sich aus der gelblichen Flüssigkeit 0,5 g eines tiefgelben Niederschlags ab. Aus dem Filtrat wird der Alkohol abdestilliert. Es hinterbleibt ein zähes Produkt, das erst nach mehrtägigem Stehen sich zu einem weißen Pulver zerreiben läßt. Dieses löst sich in kaltem Alkohol bis auf einen kleinen Rückstand leicht auf. Die filtrierte alkoholische Lösung hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum das reine Esterkaliumsalz als hygroskopisches Pulver, das sich an der Luft leicht gelb färbt und unscharf bei 180° schmilzt. Ausbeute: 7,5 g.

0,281 g gaben 0,091 g K_2CO_3.

Berechnet für $C_6H_8O_4NK$ (197):		Gefunden:
K	20,73	18,33%

Iminobernsteinsäure-monoäthylester,



I. Aus dem Esterkaliumsalz

10 g obigen Esterkaliumsalzes wurden in kleinen Portionen in 30 ccm verdünnter Salzsäure eingetragen, wobei sich die freie Estersäure zuerst ölig ausschied, dann aber krystallinisch erstarrte. Die Salzsäure wurde darauf abgegossen, das Produkt mit Wasser nachgespült und aus der 20fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Man erhält so schöne, spitze Rhomben vom Schmp. 73°. Ausbeute 5 g, entsprechend 70% der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals

aus absolutem Äther umkrystallisiert und in lufttrocknem Zustand verbrannt.

0,2035 g gaben 16,4 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_6H_9O_4N$ (159):		Gefunden:
N	8,8	9,2%

II. Aus Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester

a) **Mittels Soda.** 2 g Ester (Schmp. 154°) wurden in 10 ccm Sodalösung unter Erwärmen gelöst, wobei Ammoniakentwicklung eintrat. Beim Neutralisieren mit Salzsäure fiel die Estersäure krystallinisch aus. Schmp. 73° nach mehrmaligem Umlösen aus heißem Wasser, ebenso Mischschmelzpunkt.

b) **Mittels Salzsäure.** 2 g Ester (Schmp. 154°) wurden über freier Flamme zweimal mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure abgeraucht. Das zurückbleibende Öl erstarrte rasch krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde wieder reine Estersäure vom Schmp. 73° erhalten.

III. Aus den Rückständen vom Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester

50 g des vom Fumarsäureester befreiten Rückstandes (S. 432) wurden mit 150 ccm kaltgesättigter Sodalösung aufgekocht, von öligen Anteilen abfiltriert und mit Salzsäure neutralisiert, dabei fiel die Estersäure, zunächst noch durch ölige Beimengungen verunreinigt, aus. Das Produkt wurde in heißem Wasser gelöst und die ungelöst bleibenden öligen Verunreinigungen abfiltriert. Beim Erkalten schied sich die reine Estersäure in schönen Nadeln aus. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wiederum 73°.

Die Estersäure zeigt nur schwach saure Reaktion und macht aus Natriumbicarbonat nur schwer Kohlendioxyd frei. In Alkohol und Chloroform ist sie sehr leicht löslich.

Anhydrid. Die frisch umkrystallisierte Estersäure vom Schmp. 73° verliert äußerst leicht schon im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol. Wasser. Man erhält so ein krystallinisches Pulver, das nunmehr scharf bei 93° schmilzt.

Beim Umlösen dieses Anhydrids aus heißem Wasser erhält man wieder die ursprüngliche Estersäure vom Schmp. 73°. Die Analysen des Körpers vom Schmp. 93° zeigen deutlich, daß er aus der Estersäure durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden ist.

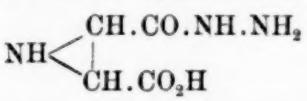
I. 0,142 g gaben 0,261 g CO_2 und 0,066 g H_2O.
0,083 g „ 7,5 ccm N bei 20° und 754 mm.
II. 0,061 g „ 5,6 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_3N$ (141):		Gefunden: I.	II.
C	51,05	51,25	— %
H	5,02	5,15	— „
N	9,93	10,17	10,25 „

Suspendiert man obiges Anhydrid in Wasser und setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu, so schwillt die Substanz stark auf und besteht nach dem Absaugen wieder aus der 1 Mol. Wasser mehr enthaltenden normalen Estersäure. Andererseits läßt sich das Anhydrid aus wasserfreien Medien, wie Alkohol, Äther und Ligroin, unverändert zurückerhalten.

Iminobernsteinsäuremonoäthylester wurde auf anderem Wege schon von Lehrfeld[1]) sowie von Hell und Poliakoff[2]) durch Eintragen von Iminosuccinaminsäureäthylester in Salzsäure dargestellt, die aber für die durch Umkrystallisieren aus Wasser erhaltenen Nadeln einen Schmelzpunkt von 100° bzw. 98° fanden.

Iminosuccin-hydrazidsäure,



Diammoniumsalz. 10 g obigen Anhydrids der Estersäure vom Schmp. 93° wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 10 g wasserfreiem Hydrazin (berechnet 4,5 g) 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei schied sich das Diammoniumsalz in weißen Flocken aus. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das Produkt wurde noch einige Male mit

[1]) Ber. **14**, 1822 (1881).
[2]) Ber. **25**, 646 (1892).

heißem absolutem Alkohol nnd Äther verrieben, ausgewaschen und schließlich zweimal aus 50 ccm heißem Wasser schnell umkrystallisiert. Ausbeute: 5 g oder 40%. Das reine Diammoniumsalz bildet schöne Nadeln, die keinen Schmelzpunkt besitzen, und ist außer in Wasser in den sonstigen Mitteln fast unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch.

I. 0,121 g gaben 0,121 g CO_2 und 0,068 g H_2O.
0,0774 g „ 27,7 ccm N bei 22° und 750 mm.
II. 0,107 g „ 38,2 ccm N „ 22° „ 750 mm.

Berechnet für $C_4H_{11}O_3N_5$ (177):		Gefunden: I.	II.
C	27,10	27,3	— %
H	6,26	5,9	—
N	39,55	39,75	39,82

Das gleiche Diammoniumsalz erhält man statt aus dem Anhydrid auch aus der Estersäure selbst vom Schmp. 73°.

Zur Überführung in die freie Iminosuccinhydrazidsäure wurden 5 g Diammoniumsalz in 30 ccm Wasser suspendiert, Salzsäuregas bis zur Lösung eingeleitet, von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat noch weiter mit Salzsäuregas gesättigt. Beim Abkühlen krystallisierte Iminosuccinhydrazidsäure in schönen Nädelchen aus. Erhalten: 3 g Rohprodukt und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser 2 g reine Säure. Diese bildet schöne Nädelchen, die, ohne zu schmelzen, verkohlen. In Alkohol, Äther und Chloroform fast unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer.

I. 0,165 g gaben 0,188 g CO_2 und 0,074 g H_2O.
0,1038 g „ 27,5 ccm N bei 23° und 746 mm.
II. 0,098 g „ 26,1 ccm N „ 24° „ 745 mm.

Berechnet für $C_4H_7O_3N_3$ (145):		Gefunden: I.	II.
C	33,08	31,1	— %
H	4,86	4,85	— „
N	28,97	29,2	29,08 „

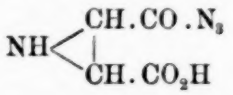
Benzalverbindung. Schied sich aus der Lösung von 1 g Iminosuccinhydrazidsäure in 20 ccm verdünnter Salzsäure beim Schütteln mit 1,5 g Benzaldehyd in weißen Flocken aus. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, ge-

trocknet, mit Alkohol verrieben und wiederholt damit ausgewaschen. Die Benzalverbindung ist in allen Mitteln fast unlöslich und zeigt keinen Schmelzpunkt.

0,132 g gaben 0,275 g CO_2 und 0,0585 g H_2O.
0,097 g „ 15,8 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (233):		Gefunden:
C	56,6	56,8 %
H	4,72	4,90 „
N	18,03	18,1 „

Iminosuccin-azidsäure,



2 g Iminosuccinhydrazidsäure werden in 12 ccm kalter konzentrierter Salzsäure unter Umrühren gelöst. Ein etwa bleibender Rückstand löst sich auf Zusatz einiger Tropfen Wasser gleichfalls auf. Nach dem Abkühlen in einer Kältemischung, wobei das gebildete Hydrochlorid teilweise ausfällt, läßt man langsam tropfenweise die berechnete Menge ganz konzentrierter wäßriger Natriumnitritlösung zufließen und gibt dann noch festes Natriumnitrit hinzu. Iminosuccinazidsäure scheidet sich als etwas gelblicher Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Ausbeute bis 75%. Die Azidsäure explodiert, auf dem Spatel erhitzt, heftig, ohne vorher zu schmelzen, und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln merkwürdig schwer löslich.

0,128 g gaben 39,7 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_4H_4O_3N_4$ (156):		Gefunden:
N	35,89	34,50 %

Verseifung. Eine gewogene Menge Azidsäure wurde in einem mit Tropftrichter und absteigendem Kühler verbundenen Kolben mit verdünnter Kalilauge zuerst schwach, dann stärker erwärmt und hierauf langsam verdünnte Schwefelsäure zufließen gelassen. Der beim Kochen der sauren Lösung entweichende Stickstoffwasserstoff wurde in titrierter Kalilauge aufgefangen und das überschüssige Kali zurücktitriert.

0,502 g verbrauchten 0,149 g KOH.

Berechnet für $C_4H_4O_3N_4$ (156):		Gefunden:
N_3H	27,56	22,79 %

Verkochung mit Alkohol. 0,5 g Azidsäure wurden auf dem Wasserbad am Verdrängungsapparat 6 Stunden mit 10 ccm absolutem Alkohol erhitzt, wobei fast alles in Lösung ging. An Stickstoff wurden dabei aber nur etwa 30 % der berechneten Menge erhalten. Nach dem Einengen des alkoholischen Filtrats fielen auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung 0,2 g schöner Nadeln aus, die beim Erhitzen nicht explodierten, also kein Azid mehr enthielten. Die Substanz ließ sich aus heißem Wasser unverändert umkrystallisieren, enthielt aber nach der Analyse bedeutend weniger Stickstoff, als sich für das erwartete normale Urethan berechnet.

Verkochung mit Benzol. 0,4 g Azid wurden mit 20 ccm Benzol 4 Stunden am Verdrängungsapparat gekocht. Ein Teil ging unter geringer Stickstoffentwicklung in Lösung. Die Hauptmenge blieb ungelöst uud erwies sich durch die Verpuffung beim Erhitzen als unverändertes Azid. Die Benzollösung hinterließ beim Eindampfen nur wenig Rückstand.

Amidocarbon-iminobernsteinsäure-dihydrazid und Carbo-diaminobernsteinsäure-dihydrazid

I. Darstellung aus Amidocarboniminobernsteinsäurediäthylester

10 g reiner Ester (Schmp. 154°) werden in 50 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst und langsam überschüssiges Hydrazinhydrat hinzugefügt. Es fällt sofort ein krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt, zur Entfernung überschüssigen Hydrazins über Schwefelsäure stehen gelassen und schließlich mit absolutem Alkohol und Äther gut gewaschen wird. Das Produkt stellt ein Gemisch der beiden isomeren Hydrazide dar. Erhalten: 9 g.

II. Darstellung aus dem Filtrat vom Ester (Schmp. 154°)

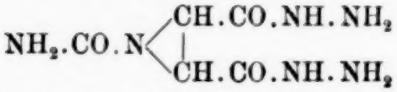
Der von Alkohol und Fumarsäurediäthylester befreite Rückstand (20 g) (S. 432) wird mit 30 ccm absolutem Alkohol und überschüssigem wasserfreiem Hydrazin in einer Stöpsel-

flasche stehen gelassen. Nach 2—4 Tagen hat sich ein hellgelber Bodensatz abgeschieden, der abgesaugt und weiter wie bei obigem Versuch I behandelt wird. Erhalten: 4—5 g eines gelblichen Pulvers, das wiederum aus einem Gemisch der beiden Hydrazide besteht.

Trennung des Gemisches der Hydrazide

10 g des Gemisches beider Hydrazide aus Versuch I werden kurz mit 20 ccm Wasser aufgekocht, abfiltriert und der Rückstand noch dreimal mit je 15 ccm heißem Wasser ausgezogen. Aus den wäßrigen Auszügen scheidet sich bei raschem Abkühlen Carbodiaminobernsteinsäuredihydrazid als hellgelber, mikrokrystalliner Körper ab. Der Rückstand enthält das in Wasser viel schwerer lösliche, isomere Amidocarboniminobernsteinsäuredihydrazid.

Amidocarbon-iminobernsteinsäure-dihydrazid,



Dieses findet sich in dem Rückstande beim Ausziehen des Gemisches der Hydrazide mit heißem Wasser. 6 g so erhaltenes Rohprodukt werden durch rasches Aufkochen in 60 ccm Wasser gelöst, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat sofort abgekühlt, wobei die Substanz in Nadeln auskrystallisiert, die zunächst infolge Beimengung von etwas des isomeren Hydrazids noch gelblich gefärbt sind. Durch zweimaliges Umkrystallisieren erhält man 3 g des reinen Hydrazids in nunmehr farblosen, kurzen Nadeln. Die Verbindung ist in kaltem Wasser recht schwer, in heißem leichter löslich; in Alkohol ist sie kaum, in Chloroform und Benzol unlöslich. Die Substanz zersetzt sich beim Erhitzen über 350° unter Verkohlung.

0,113 g gaben 0,1234 g CO_2 und 0,050 g H_2O.
0,1088 g „ 40,9 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_5H_{10}O_3N_6$ (202):		Gefunden:
C	29,68	29,8 %
H	4,98	4,94 „
N	41,59	41,78 „

Hydrochlorid. Scheidet sich aus der Lösung von 1 g Hydrazid in 5 ccm verdünnter Salzsäure auf Zusatz von konz.

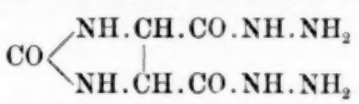
Salzsäure schön krystallinisch ab. Man kann das Hydrazid auch mit wenig konz. Salzsäure verreiben, wobei unter Erwärmung zunächst Lösung eintritt, die aber sofort zu grobkörnigen Krystallen erstarrt. Merkwürdigerweise gibt das so dargestellte Hydrochlorid im Exsiccator über Kali die gesamte Salzsäure wieder ab.

Dibenzalverbindung. Fällt aus einer Lösung von 2 g Hydrazid in 20 ccm verdünnter Salzsäure beim Schütteln mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzaldehyd in Flocken aus, die nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator noch 5—6 mal mit absolutem Alkohol und Äther nachgewaschen werden. Die Substanz ist in heißem, absolutem Alkohol etwas löslich, läßt sich aber daraus mit Wasser nicht wieder abscheiden; in anderen Medien ist sie unlöslich. Weißes, amorphes Pulver. Schmelzpunkt gegen 330°, dann Verkohlung.

0,145 g gaben 0,3217 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
0,1304 g „ 26,5 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3N_6$ (378):		Gefunden:
C	60,32	60,52 %
H	4,76	4,60 „
N	22,22	22,50 „

Carbo-diaminobernsteinsäure-dihydrazid,



Dieses in heißem Wasser leichter lösliche Hydrazid geht beim Ausziehen der bei obigen Versuchen I und II erhaltenen Gemische beider Hydrazide mit Wasser in Lösung und scheidet sich aus den wäßrigen Auszügen bei raschem Abkühlen als hellgelber, mikrokrystalliner Körper ab. Durch dreimaliges Umkrystallisieren erhält man die reine Substanz in feinen, hellgelben Nädelchen, die keinen Schmelzpunkt zeigen und über 350° verkohlen.

10 g des Gemisches beider Hydrazide von Versuch I ergaben so 2 g und 5 g des Gemisches beider Hydrazide von Versuch II gleichfalls 2 g reines Carbodiaminobernsteinsäuredihydrazid. Die Substanz ist in heißem Wasser bedeutend leichter löslich, als das isomere Hydrazid. Gegen Alkohol und

Benzol verhält es sich wie dieses. Charakteristisch ist die deutlich gelbe Farbe der Nädelchen. Ein Unterschied der beiden Hydrazide beim Erhitzen läßt sich kaum feststellen.

0,131 g gaben 0,1436 g CO_2 und 0,059 g H_2O.
0,125 g „ 47,0 ccm N bei 23° und 752 mm.

Berechnet für $C_5H_{10}O_3N_6$ (202):		Gefunden:
C	29,7	29,9 %
H	4,9	5,0 „
N	41,5	41,7 „

Die gleiche Verbindung wird unmittelbar aus reinem Carbodiaminobernsteinsäurediäthylester (Schmp. 93°) und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung folgendermaßen gewonnen: 1,5 g reiner Ester werden, in 5 ccm Alkohol gelöst, mit überschüssigem Hydrazinhydrat erwärmt und das ausgeschiedene Produkt nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen im Exsiccator aus 10 ccm heißem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich sofort das reine Hydrazid in feinen, hellgelben Nädelchen aus.

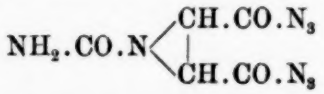
Hydrochlorid. Wird wie das Hydrochlorid des isomeren Hydrazids erhalten und gibt merkwürdigerweise gleichfalls im Exsiccator über Kali alle Salzsäure ab.

Dibenzalverbindung. Entsteht analog der Benzalverbindung des isomeren Hydrazids beim Schütteln der salzsauren Lösung mit Benzaldehyd und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Dagegen schmilzt sie bei 310° und verkohlt erst bei höherer Temperatur.

0,134 g gaben 0,301 g CO_2 und 0,0597 g H_2O.
0,215 g „ 43,2 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_3N_6$ (378):		Gefunden:
C	60,29	60,32 %
H	4,79	4,96 „
N	22,23	22,51 „

Amidocarbon-iminobernsteinsäure-diazid,

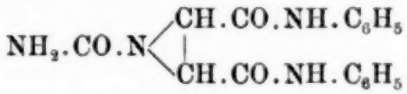


3 g Amidocarboniminobernsteinsäuredihydrazid werden in 5 ccm konz. Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung und Überschichten mit Äther langsam die berechnete Menge konz.

Natriumnitritlösung hinzugegeben. Die Temperatur soll dabei nicht über -10^0 steigen. Das Azid scheidet sich als wolkige Trübung aus, die beim Umschütteln vom Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit Eiswasser und Natriumbicarbonatlösung gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Schon nach kurzer Zeit tritt Stickstoffentwicklung ein; zugleich macht sich Geruch nach Stickstoffwasserstoff bemerkbar. Beim Abblasen kleiner Mengen der frisch bereiteten ätherischen Lösung hinterbleibt das Azid als Öl, das beim Erhitzen heftig verpufft. Dagegen hinterläßt die ätherische Lösung nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers einen Rückstand, der nicht mehr verpufft, nach einigen Minuten schwarz wird und wie verkohlt aussieht.

Verkochung mit Äther. Die getrocknete ätherische Azidlösung wurde langsam erwärmt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde der Äther abdestilliert und die letzten Reste im Vakuum entfernt. Auch hier trat völlige Zersetzung ein. Ein Isocyanat konnte so nicht erhalten werden.

Amidocarbon-iminobernsteinsäure-dianilid,



Scheidet sich aus der ätherischen Lösung des Azids auf Zusatz von Anilin unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff als gelbes Pulver aus und wird nach dem Absaugen durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol gereinigt. Das Anilid bildet ein gelbes, mikrokrystallines Pulver, das in allen Mitteln so gut wie unlöslich ist und, ohne zu schmelzen, erst über 360° verkohlt.

0,059 g gaben 0,130 g CO_2 und 0,025 g H_2O.
2,992 mg „ 0,453 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3N_4$ (324):		Gefunden:
C	62,93	60,22 %
H	4,97	4,70 „
N	17,29	17,34 „

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Einwirkung von Carbaminazid auf Acetessigester, Äthylacetessigester, Acetondicarbonester und Azodicarbonester

Von **Theodor Curtius†** und **Wilhelm Sieber**

(Eingegangen am 24. Februar 1930)

Nachdem es Curtius[1]) gelungen war, aus Carbaminazid (I) und Malonester neben den Zerfallsprodukten des Azids, Cyanursäure und Urazol, auch die Anlagerungskörper des „starren" Restes (II), Ureido- und Diureidomalonester (III und IV), zu gewinnen, war es von Interesse zu ermitteln, ob Carbaminazid auch mit anderen Säureestern, die wie der Malonester bewegliche Wasserstoffatome enthalten, in gleichem Sinne zu reagieren vermag.

$$\text{I}\quad NH_2.CO.N_3 \xrightarrow[-N_2]{} \text{II}\quad NH_2.CO.N\lessdot$$

$$\text{II}\quad NH_2.CO.N\lessdot + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow \text{III}\quad NH_2.CO.NH.CH(CO_2C_2H_5)_2$$

$$\text{II}\quad 2\,NH_2.CO.N\lessdot + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 \longrightarrow \text{IV}\quad (NH_2.CO.NH)_2C(CO_2C_2H_5)_2$$

Wir haben darum zunächst die Einwirkung von Carbaminazid auf Acetessigester, Äthylacetessigester und Acetondicarbonester näher studiert, konnten aber hierbei in keinem Fall das entsprechende Anlagerungsprodukt isolieren.

Aus Carbaminazid und Acetessigester entstand bei mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbad neben Stickstoff, viel Kohlendioxyd und Spuren von Stickstoffwasserstoff als einziges, in größerer Menge (25% des angewandten Azids) faßbares Produkt Allophansäureäthylester, der

[1]) Ber. 56, 1577 (1923).

beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit ausfiel. Aus dem Filtrat vom Allophansäureester ging nach dem Abdestillieren des unveränderten Acetessigesters im Vakuum beim Behandeln des Rückstandes mit Wasserdampf mit den Wasserdämpfen eine geringe Menge einer scharf bei 68° schmelzenden Substanz über; die Konstitution dieses Körpers, den wir anfangs für Carbaminsäureäthylester (Urethan) hielten, wurde nicht ermittelt.

Beim Erhitzen von Carbaminazid mit Äthylacetessigester und Acetondicarbonester entwickelten sich wiederum Stickstoff, viel Kohlendioxyd und etwas Stickstoffwasserstoff, Allophansäureester wurde dagegen nicht gefunden; nach Beendigung der Gasentwicklung schied sich beim Erkalten nur eine geringe Menge Cyanursäure ab.

Aus dem reichlichen Auftreten von Kohlendioxyd bei obigen Reaktionen geht hervor, daß hydrolytische Vorgänge mitspielen. Wo das dazu erforderliche Wasser herstammt, ist kaum nachweisbar; der Zutritt von Feuchtigkeit zu den Apparaten wurde mit aller Sorgfalt ferngehalten. Die Entstehung von Allophansäureäthylester dürfte so zu erklären sein, daß der bei der Verseifung des Acetessigesters neben Kohlendioxyd und Aceton erhaltene Alkohol mit dem Carbaminazid (I) zunächst Urethan (V) liefert, das sich hierauf sofort mit der andererseits aus dem Carbaminazid unter Austritt von Stickstoffwasserstoff gebildeten Isocyansäure (VI) zu dem sehr beständigen und leicht auffindbaren Allophansäureester (VII) vereinigt.

$$\text{I}\quad NH_2.CO.N_3 + C_2H_5.OH \xrightarrow{-N_3H} \text{V}\quad NH_2.CO.OC_2H_5$$

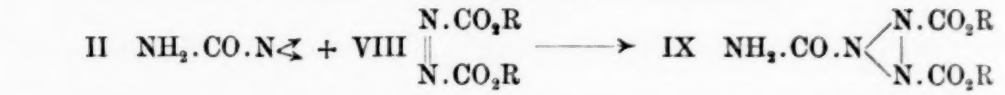
$$\text{I}\quad NH_2.CO.N_3 \xrightarrow{-HN_3} \text{VI}\quad NH{:}CO$$

$$\text{VI}\quad NH{:}CO + \text{V}\quad NH_2.CO.OC_2H_5 \longrightarrow \text{VII}\quad NH_2.CO.NH.CO.OC_2H_5$$

Bei der Einwirkung von Carbaminazid auf Äthylacetessigester und Acetondicarbonester entstand dagegen aus der Isocyansäure (VI), wie auch in anderen Fällen, durch einfache Polymerisation Cyanursäure.

Wir haben endlich auch das Verhalten des Carbaminazids gegen den nach den schönen Untersuchungen von

Diels[1]) so äußerst reaktionsfähigen Azodicarbonester näher geprüft. Im Falle, daß die Reaktion einen analogen Verlauf nimmt, wie ihn Curtius und Dörr[2]) bei der Einwirkung von Carbaminazid auf Fumarsäureester beobachteten, war unter Anlagerung des „starren" Restes (II) an die Stickstoffdoppelbindung des Azodicarbonesters (VIII) die Bildung eines Derivates des cyclischen Triimids (IX) zu erwarten.



Eine solche trat indessen nicht ein. Vielmehr entstand auch hier bei Anwendung des Methylesters neben Stickstoff, viel Kohlendioxyd und etwas Stickstoffwasserstoff nur der bekannte Allophansäuremethylester vom Schmp. 211°. Mit dem Äthylester wurde dagegen ein merkwürdiges Zwischenprodukt erhalten, das nach einmaligem Umlösen aus absolutem Alkohol bei 173° schmolz und erst bei mehrfachem Umkrystallisieren in den reinen, bei 191° schmelzenden Allophansäureäthylester überging. Ob es sich bei diesem Körper um eine einheitliche Verbindung handelt, muß dahingestellt bleiben. Die Analysen paßten annähernd auf die Formel $C_6H_{11}O_4N_3$; diese ganz unerwartete Zusammensetzung spricht mehr für das Vorliegen eines Gemisches.

Die wäßrige Lösung der Substanz von Schmp. 173° reagierte schwach sauer und gab mit Silbernitrat ein weißes Silbersalz, das zum Unterschied von cyanursaurem Silber in Ammoniak völlig löslich war und bei der Analyse gut auf die Formel $C_5H_6O_3N_3Ag$ stimmende Werte lieferte. Aus dem Silbersalz durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff die zugrundeliegende Säure $C_5H_7O_3N_3$ rein darzustellen, gelang nicht, da diese schon beim Einengen des Filtrats vom Schwefelsilber Cyanursäure abspaltete. Da ferner aus dem ursprünglichen Produkt vom Schmp. 173° mit kalter konz. Salzsäure unter Aufbrausen (Zerfall der Isocyansäure) Cyanursäure und Allophansäureäthylester erhalten wurde, kommt dem Silbersalz vielleicht

---

[1]) Diels u. Fritzsche, Ber. **44**, 3018 (1911); Diels u. Paquin, Ber. **46**, 2000 (1913); Diels u. Fischer, Ber. **47**, 2043 (1914); Diels u. Back, Ber. **54**, 213 (1921); Diels, Ann. Chem. **429**, 1 (1922).

[2]) Dies. Journ. [2] **125**, 427 (1930).

die Struktur X und der zugrundeliegenden Säure die Konstitution XI zu. Die Säure $C_5H_7O_3N_3$ wäre danach ein wenig beständiges Kondensationsprodukt von Isocyansäure (VI und Allophansäureäthylester (VII), das umgekehrt unter Wasseraufnahme leicht wieder in die Komponenten zerfällt, wobei die Isocyansäure sich wie gewöhnlich zu Cyanursäure polymerisiert.

X $NAg{:}C{:}N.CO.NH.CO_2C_2H_5$

XI $NH{:}C{:}N.CO.NH.CO_2C_2H_5 \xrightarrow{+H_2O}$

VI $NH{:}CO$ + VII $NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$

Die Menge Stickstoff, die beim Erhitzen von Carbaminazid mit Azodicarbonester entstand, war mehr als doppelt so groß, als sich für die Abspaltung von 1 Mol. Stickstoff aus dem Carbaminazid berechnet. Dieser Überschuß an Stickstoff kann nur von einem Zerfall des Azoesters herrühren. Dafür spricht auch das Auftreten von Iminodicarbonsäurediäthylester,

$NH(CO_2C_2H_5)_2$,

der aus dem Filtrat des obigen Körpers vom Schmp. 173° durch fraktionierte Destillation im Vakuum, wenn auch nur in geringer Menge, isoliert werden konnte; der gleichen Substanz sind Stollé und Adam[1]) bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoff, der ja auch in unserem Falle sich bildet, auf Azodicarbonester begegnet. Außer Iminodicarbonester wurden in dem Filtrat des Körpers vom Schmp. 173° noch geringe Mengen Urethan und Hydrazodicarbonester, welch letzterer nach den Beobachtungen von Diels und Fritzsche[2]) ja so leicht aus dem Azoester entsteht, sowie etwas mehr Cyanursäure aufgefunden.

Was aus dem „starren" Rest (II) des Carbaminazids bei obigen Reaktionen mit β-Ketonsäureestern und Azodicarbonester wird, ließ sich nicht ermitteln. Zweifellos entstehen auch hier Anlagerungsprodukte; diese werden aber durch die zahlreichen, gewaltsamen, unkontrollierbaren Nebenreaktionen

[1]) Ber. **57**, 1656 (1924).
[2]) Ber. **44**, 3019 (1911).

verdeckt, denen die in großen Mengen auftretenden dunklen Schmieren und oft auch humusartigen Substanzen ihre Entstehung verdanken.

Beschreibung der Versuche

Carbaminazid und Acetessigsäureäthylester

20 g Carbaminazid wurden mit 100 g frisch destilliertem Acetessigsäureäthylester in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt; um die Feuchtigkeit völlig auszuschließen, war das obere Ende des Kühlers mit einem Chlorcalciumrohr und erst dann mit einer pneumatischen Wanne verbunden, in der das entwickelte Gas über Wasser aufgesammelt und gemessen wurde. Das Azid löste sich beim Erwärmen in dem Ester bald auf, und die klare Lösung färbte sich unter Gasentwicklung allmählich gelb. Nach 50 stündigem Erhitzen hatten sich 5540 ccm Gas abgespalten; berechnet für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff 5208 ccm. Das Gas enthielt neben Stickstoff viel Kohlendioxyd und das Sperrwasser Spuren von Stickstoffwasserstoff, wie die mit Silbernitrat entstehende Trübung von Silberazid zeigte.

Beim Abkühlen und eintägigen Stehen schieden sich aus der Reaktionsflüssigkeit 4,8 g eines gelben Körpers aus. Er wurde abgesaugt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmp. von 184° zunächst auf 189° stieg. Zur völligen Reinigung wurde die Substanz noch zweimal aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Sie war danach rein weiß und erwies sich durch Analyse, Eigenschaften und Verhalten als identisch mit dem bekannten Allophansäureäthylester. Schmp. 191°.

0,2100 g gaben 0,2824 g CO_2 und 0,1154 g H_2O.
0,2540 g „ 47,9 ccm N bei 23° und 752 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_3N_2$ (132,1):		Gefunden:
C	36,35	36,67 %
H	6,10	6,14 „
N	21,21	21,52 „

Hydrolyse. 0,6970 g des Körpers vom Schmp. 191° wurden mit 20 ccm 30 prozent. Salzsäure in einer Volhardschen Bombe 20 Stunden auf 125° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck durch das ab-

gespaltene Kohlendioxyd. Die klare salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, die überschüssige Salzsäure durch mehrtägiges Stehen im Vakuum über Kali völlig entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, von etwas Kieselsäure abfiltriert und das Filtrat mit Silbernitrat gefällt. Erhalten: 1,5552 g AgCl, entsprechend 0,5804 g Ammoniumchlorid.

Berechnet für die Bildung von 2 Mol. NH_4Cl:	Gefunden:
83,28	81,03 %

Aus dem Filtrat vom Allophansäureäthylester wurde nunmehr der Acetessigester im Vakuum bei 13 mm abdestilliert und der Rückstand der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Die ersten 200 ccm des wäßrigen Destillats enthielten viel Stickstoffwasserstoff. Dann wurde das Destillat trübe, und beim Abkühlen und Stehen schied sich daraus eine weiße, in Nadeln krystallisierende und bei 68° schmelzende Substanz ab. Erhalten: 0,4 g. Zum Schluß wurde noch mit überhitztem Dampf destilliert, wobei aber keine weiteren Mengen des Körpers vom Schmp. 68° mehr übergingen. Am Lichte färbte sich die Substanz nach dem Trocknen rötlich. Zur Reinigung wurde sie nochmals mit Wasserdampf destilliert, wobei indessen der Schmelzpunkt unverändert blieb.

0,2537 g gaben 0,6265 g CO_2 und 0,1702 g H_2O.

Gefunden: C 67,35 % H 7,49 %.

Die nähere Untersuchung mußte aus Mangel an Material leider unterbleiben.

Bei weiteren Versuchen wurde Carbaminazid statt mit der fünf-, mit der vier- bzw. siebenfachen Menge Acetessigester auf dem Wasserbade erhitzt, im übrigen aber das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet. Die Ausbeuten an Allophansäureäthylester und an dem niedrigschmelzenden Körper waren hierbei geringer, bei der Verdünnung 1 : 7 wurde letzterer überhaupt nicht beobachtet.

Carbaminazid und Äthylacetessigsäureäthylester

3 g Carbaminazid wurden mit 15 g frisch destilliertem Äthylacetessigsäureäthylester auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat erhitzt. Die Gasentwicklung ging nur sehr langsam vor sich und war erst nach 116 stündigem Erhitzen beendet. Das entweichende Gas enthielt außer Stickstoff

viel Kohlendioxyd; im Sperrwasser wurde Stickstoffwasserstoff nachgewiesen. Beim Erkalten schied sich aus der gelben Flüssigkeit nur eine geringe Menge Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Die Substanz war in Wasser löslich, in Äther unlöslich und sublimierte beim Erhitzen ohne Zersetzung. Die wäßrige Lösung reagierte sauer und gab mit Silbernitrat einen weißen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Die Substanz zeigte auch alle übrigen Eigenschaften der Cyanursäure.

Carbaminazid und Acetondicarbonsäurediäthylester

10 g Carbaminazid wurden mit 50 g Acetondicarbonsäurediäthylester wie bei den früheren Versuchen auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat erwärmt. Das Azid löste sich in dem Ester leicht mit hellgelber Farbe auf. Ein Teil des Carbaminazids sublimierte heraus. Nach 55 stündigem Erwärmen hatten sich 2800 ccm Gas entwickelt, das neben Stickstoff viel Kohlendioxyd enthielt; im Sperrwasser war Stickstoffwasserstoff nachweisbar. Aus der nunmehr gelbbraunen Flüssigkeit schied sich beim Erkalten eine geringe Menge Niederschlag aus, der durch die gleichen Reaktionen wie oben als Cyanursäure erkannt wurde.

Carbaminazid und Azodicarbonsäurediäthylester

4 g Carbaminazid wurden mit 20 g Azodicarbonsäurediäthylester, der nach der verbesserten Vorschrift von Diels und Fritzsche[1]) dargestellt war, auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat erwärmt und das entweichende Gas vor dem Auffangen zur Absorption des darin enthaltenen Kohlendioxyds durch ein vorher gewogenes Natronkalkrohr geleitet. Nach 48 stündigem Erhitzen war die Gasentwicklung beendet. Erhalten wurden 0,97 g Kohlendioxyd und 2370 ccm Stickstoff; berechnet für 1 Mol. Stickstoff aus Carbaminazid 1040 ccm. Über die Hälfte des erhaltenen Stickstoffs rührte also von dem Zerfall des Azoesters her.

Beim Abkühlen fiel aus der Lösung ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Äther, worin

[1]) Ber. **44**, 3020 (1911).

er ganz unlöslich war, gewaschen wurde. Das nunmehr weiße Produkt (2,1 g) wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und schmolz danach bei 173°.

Die nachstehenden Analysen I—IV wurden mit Proben verschiedener Darstellung ausgeführt. Die gefundenen Zahlen passen annähernd auf einen Körper von der Formel $C_6H_{11}O_4N_3$; vermutlich liegt aber überhaupt keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch vor.

I. 0,2203 g gaben 0,3075 g CO_2 und 0,1192 g H_2O.
2,982 mg „ 0,588 ccm N bei 23° und 760 mm.
II. 0,2255 g „ 0,3099 g CO_2 und 0,1199 g H_2O.
3,828 mg „ 0,750 ccm N bei 23° und 752 mm.
III. 0,2914 g „ 0,4002 g CO_2 und 0,1535 g H_2O.
0,1735 g „ 35,8 ccm N bei 18° und 753 mm.
IV. 0,2174 g „ 43,6 ccm N bei 17° „ 755 mm.

	Berechnet für $C_6H_{11}O_4N_3$ (189,1):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	38,07	38,07	37,48	37,45	—	%
H	5,86	6,06	5,95	5,89	—	„
N	22,23	22,76	22,40	23,50	23,01	„

Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 183—184°. Auch dieses Produkt wurde analysiert (I). Bei weiterem Umlösen erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 188—189°. Die Substanz wurde wiederum analysiert (II). Als der Körper endlich nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde, stieg der Schmelzpunkt auf 191°, änderte sich aber nun bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr. Die jetzt (Analyse III) und auch schon die bei den vorhergehenden Analysen I und II erhaltenen Zahlen passen ziemlich gut auf Allophansäureäthylester, der gleichfalls bei 191° schmilzt.

I. 0,2307 g gaben 0,3096 g CO_2 und 0,1304 g H_2O.
II. 0,2920 g „ 0,3923 g CO_2 „ 0,1585 g H_2O.
0,2111 g „ 40,5 ccm N bei 23° und 748 mm.
III. 0,2305 g „ 0,3091 g CO_2 und 0,1320 g H_2O.
0,2197 g „ 41,5 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Berechnet für $C_4H_8O_3N_2$ (132,1):	Gefunden: I.	II.	III.	
C	36,35	36,60	36,64	36,57	%
H	6,10	6,32	5,93	6,40	„
N	21,21	—	21,16	21,40	„

Die ursprüngliche Substanz vom Schmp. 173° war in warmem Wasser leicht löslich. Die Lösung reagierte schwach sauer und gab mit Silbernitrat einen in Ammoniak löslichen Niederschlag; Unterschied von Cyanursäure.

Silbersalz. 2,5 g des ursprünglichen Körpers vom Schmelzpunkt 173° wurden in 150 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 2,3 g. Das Salz war in Ammoniak völlig löslich. Die Analysen führten zu der Formel $C_5H_6O_3N_3Ag$.

I. 0,3807 g gaben 0,3168 g CO_2 und 0,0873 g H_2O.
0,2310 g „ 34,0 ccm N bei 24° und 754 mm.
0,1844 g „ 0,0738 g Ag.
II. 0,3695 g „ 0,3070 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.
0,2038 g „ 28,9 ccm N bei 18° und 745 mm.
0,1836 g „ 0,0732 g Ag.
III. 0,1426 g „ 0,0566 g Ag.

	Berechnet für $C_5H_6O_3N_3Ag$ (264):	Gefunden: I.	II.	III.
C	22,73	22,70	22,66	— %
H	2,29	2,58	2,46	— „
N	15,92	16,29	16,00	— „
Ag	40,88	40,02	39,87	39,69 „

Das Filtrat von obigem Silbersalz gab mit ganz wenig Ammoniak einen flockigen, voluminösen Niederschlag eines an Silber reicheren Salzes, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Zu den nachstehenden Analysen dienten Proben verschiedener Darstellung.

I. 0,3670 g gaben 0,1990 g Ag.
II. 0,1900 g „ 0,1116 g Ag.

		I.	II.
Gefunden:	Ag	54,22	58,74 %.

Das zuerst erhaltene Silbersalz wurde fein zerrieben, in Wasser suspendiert, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das abgeschiedene Schwefelsilber abfiltriert. Eine Probe des klaren Filtrats gab nach dem Einengen auf dem Wasserbade mit Silbernitrat einen nur mehr zum Teil in Ammoniak löslichen Niederschlag. Der in Ammoniak unlösliche Anteil war cyanursaures Silber. Die Hauptmenge des Filtrats wurde nach der Verjagung des Schwefelwasserstoffs im Luftstrom im Vakuum

zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand sinterte bei 191° bis 192°, war aber bis 305° noch nicht geschmolzen. Die wäßrige Lösung gab mit Silbernitrat auch hier einen Niederschlag, der cyanursaures Silber enthielt. Man kann also aus dem Silbersalz durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff den erwarteten Körper $C_5H_7O_3N_3$ nicht rein erhalten.

Hydrolyse des Körpers vom Schmp. 173°

I. Mit Wasser. 0,5 g hinterließen nach dreistündigem Kochen mit 20 ccm Wasser am Rückflußkühler beim Eindampfen die gleiche Menge Rückstand, der aber unscharf bei 169° schmolz. Die wäßrige Lösung des Rückstandes gab mit Silbernitrat einen in Ammoniak nur teilweise löslichen Niederschlag, der cyanursaures Silber enthielt.

II. Mit verdünnter Salzsäure in der Wärme. 0,5 g wurden mit einer Mischung von 10 ccm 30 prozent. Salzsäure und 10 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbade schieden sich lange Nadeln aus, die keinen Schmelzpunkt zeigten. Erhalten: 0,4 g. Im Reagenzrohr erhitzt, sublimierte das Produkt völlig. Beim Erwärmen mit Natronlauge wurde Ammoniak frei. Die wäßrige Lösung des Rückstandes gab mit Silbernitrat einen nur teilweise in Ammoniak löslichen Niederschlag; der unlösliche Anteil war wiederum cyanursaures Silber.

III. Mit konz. Salzsäure in der Kälte. 1 g Substanz wurde mit 10 ccm 37 prozent. Salzsäure übergossen. Unter starkem Aufbrausen schied sich ein weißer Körper (0,3 g) aus. Er erwies sich durch sein Verhalten als Cyanursäure. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, wobei eine zweite, davon verschiedene Substanz ausfiel. Diese schmolz unscharf bei 191° und zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung von Allophansäureäthylester. Erhalten: 0,5 g.

0,2158 g gaben 0,2897 g CO_2 und 0,1290 g H_2O.
0,2105 g „ 40,0 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_3N_2$ (132,1):		Gefunden:
C	36,35	36,61 %
H	6,10	6,68 „
N	21,21	21,66 „

IV. Mit konz. Salzsäure in der Wärme. 0,4962 g des Körpers vom Schmp. 173° wurden mit 5 ccm konz. Salzsäure im Rohr 8 Stunden auf 115° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck: Kohlendioxyd. Aus der salzsauren Lösung hatten sich zentimeterlange Nadeln abgeschieden. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser in eine gewogene Schale gespült, eingedampft und durch zweitägiges Stehen im Exsiccator über Kali die überschüssige Salzsäure völlig entfernt. Der Rückstand (0,4112 g) wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit

Silbernitrat gefällt. Erhalten wurden so 0,6520 g AgCl, entsprechend 0,2433 g NH_4Cl. Der Rückstand enthielt somit neben Ammoniumchlorid 0,1679 g Cyanursäure.

Der Körper vom Schmp. 173° zerfällt also teilweise schon beim Kochen mit Wasser und völlig beim Erwärmen mit Salzsäure in Cyanursäure und Allophansäureäthylester bzw. dessen weitere Spaltungsprodukte Kohlendioxyd und Ammoniumchlorid. Er enthält somit vielleicht ein Kondensationsprodukt von Isocyansäure und Allophansäureäthylester entsprechend der Konstitutionsformel

$$NH{:}C{:}N.CO.NH.CO_2C_2H_5,$$

das aber in reinem Zustande nur als Silbersalz,

$$NAg{:}C{:}N.CO.NH.CO_2C_2H_5,$$

gefaßt werden kann.

Einwirkung von Hydrazin auf den Körper vom Schmp. 173°. Mit Hydrazinhydrat allein oder in alkoholischer Lösung sowie mit wasserfreiem Hydrazin reagierte die Substanz leicht unter Bildung eines Hydrazids, das sich aus heißem Wasser umkrystallisieren ließ und mit Benzaldehyd eine in Wasser, Alkohol und Äther ganz unlösliche Benzalverbindung lieferte. Das so erhaltene Hydrazid zeigte aber bei verschiedenen Darstellungen wechselnden Schmelzpunkt und Zusammensetzung, so daß wahrscheinlich kein einheitlicher Körper vorliegt. Die Benzalverbindungen dagegen schmolzen konstant bei 304° und gaben auch bei der Analyse übereinstimmende Werte, die aber nicht auf Benzal–Allophansäurehydrazid paßten, an das man bei der leichten Entstehung von Allophansäureester aus obigem Körper zuerst denken sollte. Von einer näheren Beschreibung der Versuche sei darum hier abgesehen.

Untersuchung des Filtrats vom Körper vom Schmp. 173°

Hierzu diente das Filtrat von einem größeren Versuche mit 26,2 g Carbaminazid und 107,6 g Azodicarbonsäurediäthylester, wobei 8,7 g einmal umkrystallisiertes Produkt vom Schmp. 173° gewonnen wurden. Das Filtrat von diesem wurde im Vakuum bei 17 mm destilliert und dabei vier Fraktionen aufgefangen:

Fraktion I. Sdp. bis 105°; 5,8 g. Beim Abkühlen mit Eis krystallisierten große Tafeln von Carbaminsäureäthylester (Urethan) aus, die abgepreßt und getrocknet wurden. Erhalten 0,3 g. Schmp. 49—50°.

Fraktion II. Sdp. 105—120°; 43,5 g. Diese Fraktion bestand aus unangegriffenem Azodicarbonester.

Fraktion III. Sdp. 120—140°; 11,4 g. Zeigte eine gelblichere Farbe als reiner Azodicarbonester und erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallkuchen, der beim Abpressen 4,65 g eines festen Körpers lieferte.

Fraktion IV. Sdp. 140—150°; 3,0 g. Die hellgelbe und dickflüssige Fraktion erstarrte wie Fraktion III und gab 1,4 g feste Substanz.

Die festen Produkte aus den Fraktionen III und IV wurden zusammen mehrmals aus absolutem Äther umkrystallisiert. Dabei blieben 0,3 g eines in Äther schwer löslichen Körpers zurück, der bei 128° schmolz und sich als Hydrazodicarbonsäurediäthylester[1]) erwies. Aus der ätherischen Lösung wurden 6,0 g einer anderen Substanz erhalten, die den Schmelzpunkt 50° zeigte und mit dem gleichfalls schon bekannten Iminodicarbonsäurediäthylester[2]) identisch war.

0,3037 g gaben 0,4936 g CO_2 und 0,1877 g H_2O.
3,219 mg „ 0,254 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_4N$ (161,1):		Gefunden:
C	44,70	44,33 %
H	6,88	6,91 „
N	8,69	9,15 „

Die bei obigen Analysen gefundenen, etwas zu niedrigen Werte für Kohlenstoff und etwas zu hohen Werte für Stickstoff sind auf eine geringe Beimengung von Hydrazodicarbonsäurediäthylester (C 40,89 % und N 15,91 %) zurückzuführen, die sich auch durch fünfmaliges Umkrystallisieren nicht völlig entfernen ließ.

Bei weiterer Destillation unter 17 mm Druck stieg die Temperatur rasch von 150 auf 190°. Bei 180° traten weiße

[1]) Curtius u. Heidenreich, Ber. 27, 773 (1894); dies Journ. [2] 52, 476 (1895).

[2]) Kraft, Ber. 23, 2786 (1890).

Dämpfe im Kolben auf, an den kälteren Teilen setzte sich ein weißes Sublimat ab. Bei 190° erfolgte starkes Schäumen und Braunfärbung. Der Destillationsrückstand wurde mit absolutem Alkohol angerührt und abgesaugt. Der Niederschlag (0,9 g) erwies sich als Cyanursäure. Beim Eindampfen des alkoholischen Filtrats blieben 8,5 g eines Öl zurück, das sich beim Stehen trübte und zähe wurde. Dieses Öl wurde nicht weiter untersucht.

Carbaminazid und Azodicarbonsäuredimethylester[1])

3 g Carbaminazid (1 Mol.) wurden mit 15,3 g Azodicarbonsäuredimethylester[2]) (3 Mol.) auf dem Wasserbade am Verdrängungsapparat erhitzt. Das Azid löste sich in dem Azoester völlig auf. Die anfangs lebhafte und anhaltende Gasentwicklung ließ nach 12 Stunden etwas nach, war aber erst nach 40 Stunden beendet. Das entweichende Gas wurde zur Absorption des Kohlendioxyds zunächst durch ein Natronkalkrohr geleitet und erst dann über Wasser aufgefangen.

Erhalten wurden 1830 ccm Stickstoff, entsprechend 2,11 g, während sich für den Austritt von 1 Mol. Stickstoff aus dem angewandten Carbaminazid nur 0,98 g Stickstoff berechnen. Die übrigen 1,13 g Stickstoff sind also durch Zerfall des Azoesters entstanden. An Kohlendioxyd wurden 1,19 g erhalten. Zur Prüfung auf etwa gleichzeitig mit dem Kohlendioxyd durch den Natronkalk absorbierten Stickstoffwasserstoff wurde ein Teil des Natronkalkes mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wobei sich lebhaft Kohlendioxyd entwickelte, und die schwefelsaure Lösung in eine Vorlage mit Wasser abdestilliert. Das Destillat gab mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich war und durch die Verpuffung beim Erhitzen sich als Silberazid erwies.

Beim Abkühlen fielen aus der Lösung des Carbaminazids in dem Azoester in reichlicher Menge weiße Krystalle aus, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden. Ausbeute: 2,3 g.

---

[1]) Dieser Versuch wurde von Herrn Klavehn im hiesigen Institut ausgeführt.

[2]) Diels u. Paquin, Ber. 46, 2007 (1913).

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Wasser wurden weiße Schuppen erhalten vom Schmp. 211°. Leicht löslich in Methylalkohol, etwas weniger in Äthylalkohol und Wasser, fast unlöslich in Äther und Ligroin. Die wäßrige Lösung reagierte gegen Lackmus neutral und gab mit Barytwasser in der Kälte eine schwache Trübung, die beim Erwärmen in einen dicken, flockigen Niederschlag überging. Die Substanz erwies sich durch den Schmelzpunkt und die Analyse als der bekannte Allophansäuremethylester, für den der Schmp. 208° angegeben wird.[1])

0,2393 g gaben 0,1109 g H_2O.
0,1909 g „ 38,5 ccm N bei 13° und 750 mm.

Berechnet für $C_3H_6O_3N_2$ (118):		Gefunden:
H	5,08	5,15 %
N	23,74	23,75 „

Hierauf wurde das Filtrat vom Allophansäureester auf Reaktionsprodukte untersucht. Unverändertes Carbaminazid war nicht festzustellen, da eine Probe beim Erwärmen mit Anilin keinen Phenylharnstoff lieferte. Der noch vorhandene Azoester wurde durch Destillation im Vakuum zurückgewonnen; Sdp. 93° bei 25 mm. Gegen Ende der Destillation stieg das Thermometer rasch auf 150°, wobei ein dickes, gelbes Öl überging, das in der Vorlage gelatinös erstarrte. Dieses war in Alkohol löslich und reduzierte ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Spiegelbildung. Mit rauchender Salpetersäure entstand wieder Azoester, so daß das Öl jedenfalls Hydrazodicarbonsäuredimethylester enthielt.

Die Einwirkung von Carbaminazid auf Azodicarbonsäuredimethylester wurde mit dem gleichen Ergebnis auch unter vermindertem Druck durchgeführt.

---

[1]) Gattermann, Ann. Chem. **244**, 40 (1888).

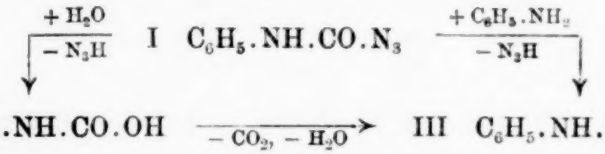
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Einwirkung von Phenylcarbaminazid auf Malonester

Von **Theodor Curtius†** und **Henry Meier**[1])

(Eingegangen am 24. Februar 1930)

Schon Curtius und Burkhardt[2]) haben gefunden, daß Phenylcarbaminazid (I), das zuerst von Curtius und Hofmann[3]) dargestellt wurde, sich nicht wie die gewöhnlichen Carbonsäureazide umzulagern vermag, sondern mit Wasser oder Anilin unter Verseifung symm. Diphenylharnstoff (III) liefert, wobei im ersteren Falle Phenylcarbaminsäure (II) als Zwischenprodukt anzunehmen ist.



Das Phenylcarbaminazid gehört also gleich dem Carbaminazid und den Sulfonaziden[4]) zu den „starren" Aziden.

Im Anschluß an das Studium der Umsetzung des Carbaminazids mit Malonester[5]) haben wir nunmehr auch das Phenylcarbaminazid (I) in den Kreis der Untersuchung gezogen. Man konnte dabei unter Anlagerung des „starren" Restes (IV) an Malonester die Bildung von Phenylureido-

---

[1]) Vgl. Henry Meier, „Über die Zwischenprodukte bei der Synthese von α-Aminosäuren aus Malonsäuren und über einige Reaktionen mit starren Säureaziden". Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek.

[2]) Dies. Journ. [2] **58**, 205 (1898).

[3]) Dies. Journ. [2] **53**, 513 (1896).

[4]) Curtius, dies. Journ. [2] **125**, 303 (1930).

[5]) Curtius, Ber. **56**, 1577 (1923).

und Diphenyldiureidomalonester (V und VI) erwarten, zumal da die Anwesenheit einer Phenylgruppe eine besonders gute Krystallisationsfähigkeit der entstehenden Körper voraussehen ließ.

$$\text{I}\quad C_6H_5.NH.CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} \text{IV}\quad C_6H_5.NH.CO.N\lessdot$$

$$\text{IV}\quad C_6H_5.NH.CO.N\lessdot + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$$
$$\longrightarrow \quad \text{V}\quad C_6H_5.NH.CO.NH.CH(CO_2C_2H_5)_2$$

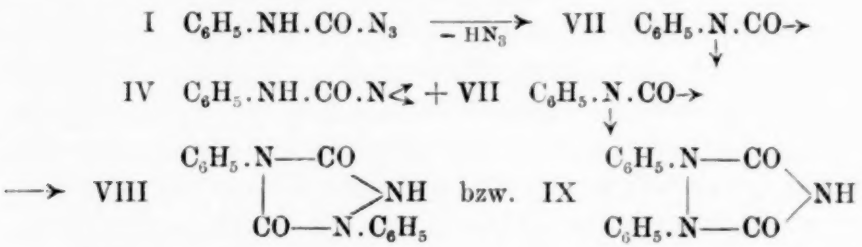
$$\text{IV}\quad 2\,C_6H_5.NH.CO.N\lessdot + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$$
$$\longrightarrow \quad \text{VI}\quad (C_6H_5.NH.CO.NH)_2C(CO_2C_2H_5)_2$$

Mengenverhältnis und Reaktionstemperatur wurden mehrfach variiert. Auch bei allmählicher Einwirkung durch tagelanges Erhitzen in starker Verdünnung — ein Teil Azid auf 10 Teile Malonester — auf nur 110° wurde unter Entwicklung von 90% der berechneten Menge Stickstoff immer eine rotbraune Lösung erhalten, aus der nur Spuren einer festen Substanz ausfielen. Im Kühler hatte sich auch etwas Stickstoffammonium abgeschieden. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Malonesters im Vakuum und der Verjagung der letzten Reste mit Wasserdampf blieb ein braunrotes, dickflüssiges Öl zurück, aus dem beim Anreiben mit wenig Äther symm. Diphenylharnstoff (III) krystallinisch ausfiel. Dieser dürfte aber wenigstens zum Teil erst bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf aus noch unzersetztem Azid durch Verseifung entstanden sein.

Bei einem anderen Versuch wurde das braunrote, ölige Reaktionsprodukt zur Verseifung des eventuell gebildeten Phenylureido- und Phenyldiureidomalonesters (V und VI) mit Natronlauge gekocht, wobei die Hauptmenge ungelöst blieb, und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Dabei fiel ein fester, gelblicher Körper aus. Aus der schwefelsauren Lösung ließ sich nach dem Neutralisieren mit Natronlauge eine gleichfalls feste Substanz ausziehen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unscharf gegen 140° schmolz. Die aus beiden Proben dargestellten Silbersalze gaben bei der Analyse Zahlen, die auf phenylureido- und diphenylureidomalonsaures Silber gar nicht, dagegen annähernd auf Diphenylurazolsilber stimmten.

Nun schmilzt freilich reines 1,4-Diphenylurazol, das auf anderem Wege von Busch und Heinrichs[1]) dargestellt wurde, erst bei 163°. Seine Entstehung in unserem Falle ist also nicht sichergestellt.

Die Bildung von Diphenylurazol aus Phenylcarbaminazid (I) könnte so vor sich gehen, daß der unter Abspaltung von Stickstoff gebildete „starre" Rest (IV) mit einem anderen, unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff entstandenen ungesättigten Rest (VII) zu 1,4-Diphenylurazol (VIII) zusammentritt, wobei durch andersartige Vereinigung der beiden verschiedenen Reste aber auch das isomere 1,2-Diphenylurazol (IX) entstehen könnte.



Wir konnten somit beim Erhitzen von Phenylcarbaminazid mit Malonester nur Spaltungsprodukte des Azids selbst beobachten, die erwarteten Anlagerungskörper des „starren" Restes (IV) dagegen, Phenylureido- und Diphenyldiureidomalonester (V und VI), ließen sich nicht isolieren.

Beschreibung der Versuche

Phenylcarbaminazid und Malonester

5 g Phenylcarbaminazid, das nach der Vorschrift von Curtius und Burkhardt[2]) dargestellt war, wurden mit 50 g Malonsäurediäthylester am Verdrängungsapparat im Ölbade auf 130° erhitzt. Das Azid löste sich unter Stickstoffentwicklung auf. Erhalten: 700 ccm, berechnet 740 ccm Stickstoff.

---

[1]) Ber. **34**, 2336 (1901); Busch, Ber. **35**, 974 (1902); Busch u. Frey, Ber. **36**, 1367 (1903).

[2]) Dies. Journ. [2] **58**, 228 (1898).

Während des Erhitzens schied sich aus der Lösung eine sehr geringe Menge von Krystallflitterchen aus, die sich aber später nicht vermehrten und nicht weiter untersucht wurden. Im Kühler setzte sich etwas Stickstoffammonium ab. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde der Malonester im Vakuum abdestilliert und die letzten Reste mit Wasserdampf abgeblasen. Es blieb eine feste, teigige Masse zurück, die sich in viel Äther bis auf wenige Schmieren löste. Der Äther hinterließ beim Abdampfen ein rotbraunes Öl, aus dem auch beim Abkühlen keine Krystalle sich abschieden. Das Öl wurde mit Natronlauge digeriert und die alkalische Lösung unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Dabei entstand eine gelbliche Wolke, welche ausgeäthert wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelber, öliger Körper, der in verdünntem Ammoniak löslich war. Aus der filtrierten Lösung fiel mit Silbernitrat ein weißes Silbersalz aus, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse im Vakuum bei 80° getrocknet wurde. Die gefundenen Zahlen passen nur annähernd auf Diphenylurazolsilber.

0,2959 g gaben 0,0960 g Ag.

Berechnet für			Gefunden:
Phenylureidomalonsaures Silber, $C_{10}H_8O_5N_2Ag_2$ (451,94):	Ag	47,76 %	
Diphenyldiureidomalonsaures Silber, $C_{17}H_{14}O_6N_4Ag_2$ (586,00):	Ag	36,84 %	
Diphenylurazolsilber, $C_{14}H_{10}O_2N_3Ag$ (360,06):	Ag	29,96 %	32,44 %

Bei einem weiteren Versuch mit der doppelten Menge Phenylcarbaminazid (10 g) wurde nach Beendigung der Stickstoffentwicklung der Malonester unter vermindertem Druck möglichst weit abdestilliert und der Rückstand mit überschüssiger verdünnter Natronlauge gekocht. Von viel ungelöster öliger Masse wurde abfiltriert und die alkalische Flüssigkeit mit Tierkohle längere Zeit zum Sieden erhitzt. Aus dem eisgekühlten Filtrat fiel mit verdünnter Schwefelsäure ein gelblicher Körper (A) aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Er erweichte zwischen 75 und 90° und schmolz bei 115°. Das schwefelsaure Filtrat wurde mit Natronlauge genau neutralisiert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ

beim Abdunsten einen gelben, krystallinen Rückstand (B), der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 110—120° sinterte und bei 140° schmolz. Beide Substanzen (A und B) wurden in Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und aus den Filtraten mit Silbernitrat gelbe Fällungen von Silbersalzen erhalten; diese wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und analysiert.

I. 0,1302 g Silbersalz aus A gaben 0,0455 g Ag.
II. 0,2035 g Silbersalz aus B „ 0,0654 g Ag.

Berechnet für			Gefunden:	
			I.	II.
Phenylureidomalonsaures Silber, $C_{10}H_8O_5N_2Ag_2$ (451,94):	Ag	47,76 %		
Diphenyldiureidomalonsaures Silber, $C_{17}H_{14}O_6N_4Ag_2$ (586,00):	Ag	36,84 %		
Diphenylurazolsilber, $C_{14}H_{10}O_2N_3Ag$ (360,06):	Ag	29,96 %	34,95	32,14 %

Wir haben dann noch die Einwirkung von Phenylcarbaminazid auf Malonester bei möglichst niedriger Temperatur (110°) durchgeführt. Dabei ging die Stickstoffabspaltung so langsam vor sich, daß sie bei Anwendung von 10 g Phenylcarbaminazid 95—100 Stunden in Anspruch nahm; durch einen Quecksilberthermoregulator wurde dabei die Temperatur konstant bei 110° gehalten. Es entwickelten sich 90% der berechneten Menge Stickstoff. Auch hier schieden sich im Kühler etwas Stickstoffammonium und aus der Lösung einige Flitterchen aus, die nicht weiter untersucht wurden. Trotz der niedrigeren Temperatur färbte sich die Reaktionsflüssigkeit braun. Nach dem Abdestillieren des Malonesters unter vermindertem Druck und anschließender Behandlung mit Wasserdampf blieb wieder ein rotbraunes Öl zurück. Das Kondenswasser wurde abgegossen und der Rückstand mit wenig Äther versetzt, wobei sich ein krystalliner Körper abschied; auf Zusatz von mehr Äther trat wieder Verschmierung ein. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz schmolz danach bei 236° und erwies sich als identisch mit symm. Diphenylharnstoff, für den Weith[1]) den Schmelzpunkt bei 235°, Young und

[1]) Ber. 9, 821 (1876).

Clark[1]) bei 238—239° fanden. Die Menge des gewonnenen Harnstoffs betrug etwa 10% des angewandten Azids. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1343 g gaben 0,3641 g CO_2 und 0,0764 g H_2O.
3,260 mg „ 0,399 ccm N bei 26° und 752 mm.
II. 3,953 mg „ 0,470 ccm N bei 23° „ 754 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$ (212,19):	Gefunden: I.	II.
C	73,60	73,96	— %
H	5,66	6,37	— „
N	13,20	13,40	13,23 „

[1]) Journ. Chem. Soc. 73, 367 (1898).

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Einwirkung von Benzylazid auf Barbitursäure

Von **Theodor Curtius†** und **Wilfrid Klavehn**

(Eingegangen am 24. Februar 1930)

Nach den Beobachtungen von Curtius und Ehrhart[1]) vermag Benzylazid (I) im Gegensatz zu den Sulfonaziden[2]) nicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Anlagerung des „starren" Restes (II) in Reaktion zu treten, vielmehr bildet sich dabei das Benzylazid selbst unter gleichzeitiger Abspaltung von Stickstoff und Stickstoffwasserstoff in sehr interessanter Weise zu neuen Körpern um. Anders verhält sich das Azid, wie gleichfalls Curtius und Ehrhart[3]) gefunden haben, gegenüber Malonester; hier holt sich der „starre" Rest (II) eines der beweglichen Methylenwasserstoffatome heraus und vereinigt sich so glatt mit dem Malonester (III) zu Benzylaminomalonester (IV). Analog entsteht aus Benzylazid und Methylmalonester (V) der entsprechende Benzylaminomethylmalonester (VI).

$$\text{I}\quad C_6H_5.CH_2.N_3 \xrightarrow{-N_2} \text{II}\quad C_6H_5.CH_2.N\lessdot$$

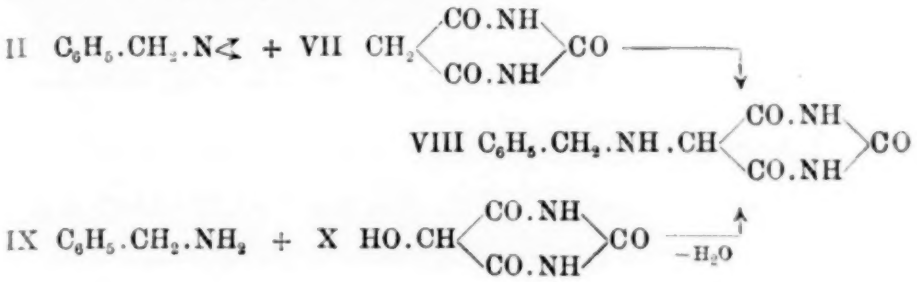
$$\text{II}\ C_6H_5.CH_2.N\lessdot + \text{III}\ CH_2(CO_2R)_2 \longrightarrow \text{IV}\ C_6H_5.CH_2.NH.CH(CO_2R)_2$$

$$\text{II}\quad C_6H_5.CH_2.N\lessdot + \text{V}\ CH(CH_3)(CO_2R)_2 \longrightarrow \text{VI}\ C_6H_5.CH_2.NH.C(CH_3)(CO_2R)_2$$

Man durfte danach erwarten, daß Benzylazid auch mit dem Ureid der Malonsäure, der Barbitursäure, in gleicher Weise reagieren würde. In der Tat erhielten wir so leicht durch nur dreistündiges Erhitzen von überschüssigem Benzylazid mit Barbitursäure (VII) auf 165° unter Anlagerung des „starren" Restes (II) in quantitativer Ausbeute Benzylaminobarbitursäure oder Benzyluramil (VIII), das auf anderem Wege, durch Erhitzen von Benzylamin (IX) mit Alloxantin

[1]) Ber. **55**, 1559 (1922).
[2]) Curtius, dies. Journ. [2] **125**, 303 (1930).
[3]) Ber. **55**, 1564 (1922).

bzw. Dialursäure (X), schon vor längerer Zeit von Möhlau und Litter[1]) dargestellt wurde.



Beschreibung der Versuche

26,6 g Benzylazid (2 Mol.), das nach dem neuen, bequemen Verfahren von Curtius und Ehrhart[2]) gewonnen war, wurden mit 12,8 g wasserfreier Barbitursäure (1 Mol.) am Verdrängungsapparat im Ölbade auf 165° erhitzt. Es trat regelmäßige Stickstoffentwicklung ein, die schon nach 3 Stunden beendet war. Erhalten wurden 2210 ccm Stickstoff, d. h. die der Theorie entsprechende Menge. Nach dem Erkalten wurde das gelbrote Reaktionsprodukt in verdünnter Natronlauge gelöst, das überschüssige Benzylazid durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die alkalische Lösung in heiße verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Dabei schied sich ein hellgelbes, mikrokrystallines Pulver aus, das sich durch den Luftsauerstoff rot färbte. Durch Aufkochen mit etwas schwefliger Säure wurde die Substanz rein weiß. Schmp. 278°. Das so erhaltene Benzyluramil zeigte alle Eigenschaften der zuerst von Möhlau und Litter[1]) auf anderem Wege dargestellten Verbindung, die den Zersetzungspunkt gegen 280° fanden. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. In trocknem Zustand rötet sich die Verbindung an der Luft, ebenso in Lösung auf Zusatz von Oxydationsmitteln. Die Ausbeute war quantitativ: 23 g.

3,648 mg gaben 0,578 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (233):		Gefunden:
N	18,02	18,18 %

[1]) Dies. Journ. [2] **73**, 478 (1906). [2]) Ber. **55**, 1565 (1922).

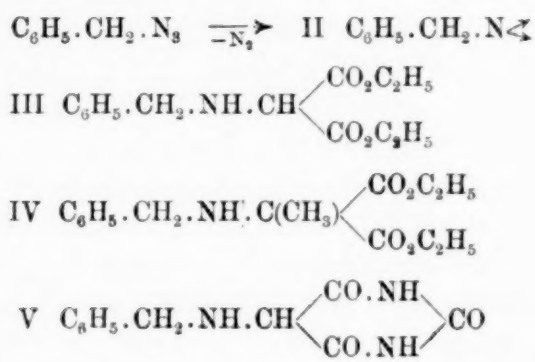
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über die Einwirkung von Benzylazid auf Bernsteinsäureester, Fumarsäureester und Acetylendicarbonsäureester

Von **Theodor Curtius**† und **Kurt Raschig**[1])

(Eingegangen am 27. Februar 1930)

Nach den Untersuchungen von Curtius und Ehrhart[2]) über die Einwirkung von Benzylazid (I) auf Malonester lagert sich der aus dem Azid unter Abspaltung von Stickstoff zunächst entstehende „starre" Rest (II) an das Methylenkohlenstoffatom des Malonesters an unter Bildung von Benzylaminomalonester (III); entsprechend erhält man aus Benzylazid und Methylmalonester Benzylaminomethylmalonester (IV). Wie Curtius und Klavehn[3]) gefunden haben, liefert Benzylazid mit Barbitursäure, dem Ureid der Malonsäure, ganz analog Benzylaminobarbitursäure oder Benzyluramil (V).



---

[1]) Vgl. Kurt Raschig, „Über die Einwirkung von Benzylazid auf Bernsteinsäureester, Fumarsäureester und Acetylendicarbonsäureester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1924. Druck von Klohe und Silber, Heidelberg.

[2]) Ber. **55**, 1559 (1922).

[3]) Dies. Journ. [2] **125**, 464 (1930).

Wir haben nunmehr Benzylazid auf Bernsteinsäureester einwirken lassen; man konnte dabei die Bildung von Benzylaminobernsteinsäureester,

$$C_6H_5.CH_2.NH.CH\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CH_2.CO_2C_2H_5,\end{cases}$$

erwarten. Erst nach elfstündigem Erhitzen der Komponenten auf 180° hatte sich ungefähr die berechnete Menge Stickstoff neben geringen Mengen Stickstoffwasserstoff entwickelt. Beim Aufarbeiten des flüssigen, rotbraunen Reaktionsproduktes wurde indessen keine Spur jenes Anlagerungskörpers gefunden, der angewandte Bernsteinsäureester vielmehr fast quantitativ zurückerhalten; dieser wirkt also dabei nur als Verdünnungsmittel.

Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit schied sich zunächst ein Gemisch von zwei festen Körpern ab, die sich durch wiederholtes Auskochen mit ganz verdünnter Salzsäure voneinander trennen ließen. Die dabei ungelöst bleibende Hauptmenge erwies sich als Benzyldiphenylpyrrodiazol, aus den salzsauren Auszügen fiel beim Erkalten der zweite Körper als Hydrochlorid aus, das bei der Zerlegung mit Ammoniak die zugehörige freie Base lieferte; diese war identisch mit dem bekannten Lophin oder Triphenylglyoxalin. Das Filtrat, in dem noch etwas von diesen beiden Verbindungen gelöst war, enthielt vorwiegend unveränderten Bernsteinsäureester und eine kleine Menge Benzalbenzylamin.

Die Entstehung dieser Körper ist auf das Zusammentreten verschiedener „starrer" Reste zurückzuführen, die zum Teil schon von Curtius und Darapsky[1]) bei der Zersetzung des Benzylazids durch Säuren nachgewiesen wurden. Benzalbenzylamin und Benzyldiphenylpyrrodiazol wurden von Curtius und Ehrhart[2]) auch beim Zerfall des Benzylazids in aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet.

Aus dem Benzylazid (I) entsteht neben dem starren Rest (II) unter Austritt von Stickstoffwasserstoff noch ein anderer starrer Rest (VI), der gleichfalls als zweiwertiges

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 428 (1901); Ber. **45**, 1058 (1912).
[2]) Ber. **55**, 1559 (1922).

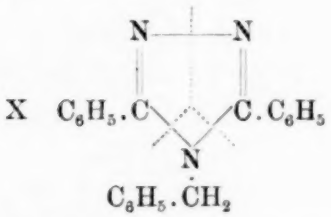
Radikal wirkt. Durch Vereinigung der beiden verschiedenen Reste bildet sich dann Benzalbenzylamin (VII).

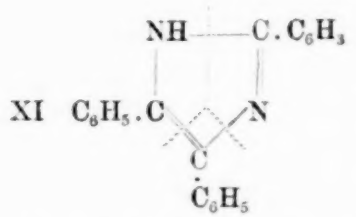
$$\text{I } C_6H_5.CH_2.N_3 \xrightarrow{-HN_3} \text{VI } C_6H_5.CH\!<$$

$$\text{VI } C_6H_5.CH\!< + \text{II } >\!N.CH_2.C_6H_5 \rightarrow \text{VII } C_6H_5.CH{=}N.CH_2.C_6H_5$$

Nicht ganz so einfach läßt sich die Entstehung von Benzyldiphenylpyrrodiazol und von Lophin erklären. Der starre Rest (II) dürfte sich zunächst in die Iminoform (VIII) umlagern und letztere unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen einen neuen, starren Rest (IX) bilden. Zwei dieser neuen Reste (IX) treten dann einerseits mit einem Rest (II) zu Benzyldiphenylpyrrodiazol (X), andererseits mit einem Rest (VI) unter gleichzeitiger Wanderung eines Wasserstoffatoms zu Lophin oder Triphenylglyoxalin (XI) zusammen.

$$\text{II } C_6H_5.CH_2.N\!< \rightarrow \text{VIII } C_6H_5.CH{=}NH \xrightarrow{-2H} \text{IX } C_6H_5.\overset{\downarrow}{C}{=}\overset{\downarrow}{N}$$





Nach Curtius und Ehrhart[1]) werden beim Zerfall des Benzylazids in p-Xylol die so aus der Iminoform (VIII) beim Übergang in den Rest (IX) abgespaltenen Wasserstoffatome zur partiellen Hydrierung des zweiwertigen Restes (VI) verbraucht; zwei der so entstehenden neuen, einwertigen Reste (XII) verbinden sich dann mit einem zweiwertigen Rest (II) zu Tribenzylamin (XIII).

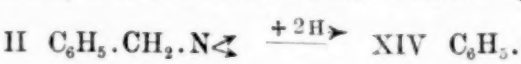
$$\text{VI } C_6H_5.CH\!< \xrightarrow{+H} \text{XII } C_6H_5.CH_2 \rightarrow$$

$$\text{XIII } \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix} \!>\! N.CH_2.C_6H_5$$

In unserem Falle wurde kein Tribenzylamin gefunden, so daß hier der Verbleib des Wasserstoffs bei der Bildung

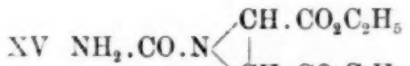
[1]) Ber. **55**, 1559 (1922).

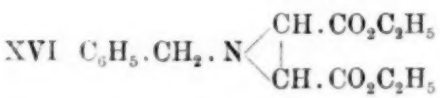
des Restes (IX) noch unklar ist. Vielleicht werden die beiden Wasserstoffatome zur Bildung von Benzylamin (XIV) aus dem Rest (II) verbraucht; da aber nicht auf freies Benzylamin geprüft wurde, ist dies eine bloße Vermutung.



Benzylazid bzw. dessen starrer Rest (II) vermag sich also nicht an Bernsteinsäureester anzulagern. Nur die besonders reaktionsfähigen Methylengruppen im Malonsäureester und in der verwandten Barbitursäure sind hierzu imstande, nicht aber die Methylengruppen des Bernsteinsäureesters, die keine beweglichen, durch Natrium austauschbaren Wasserstoffatome enthalten.

Wir haben sodann weiter die Einwirkung von Benzylazid auf Fumarsäureester näher untersucht. Analog dem Verhalten eines „starren" Säureazids, des Carbaminazids, das nach den Beobachtungen von Curtius und Dörr[1]) mit Fumarester Amidocarboniminobernsteinsäureester (XV) liefert, konnte man hier unter Anlagerung des starren Restes (II) an die Kohlenstoffdoppelbindung des Fumaresters die Entstehung von Benzyliminobernsteinsäureester (XVI) erwarten.





Die Reaktion geht beim Erwärmen bis 70° unter Stickstoffabspaltung und so starker, spontaner Wärmeentwicklung weiter, daß sogar Explosion eintreten kann. Das Produkt ließ sich nicht im Vakuum destillieren und auch beim Verseifen mit Alkali wegen zu starker Verharzung keine definierte Säure daraus erhalten. Beim Destillieren mit Wasserdampf gingen noch Reste von Benzylazid oder Fumarester und immer Benzylamin über. Im Destillationskolben setzte sich dabei ein dickes, braunes Harz am Boden ab, aus dem neben ganz geringen Mengen des schon lange bekannten Dibenzyloxa-

[1]) Dies. Journ. [2] **125**, 427 (1930).

mids (XVII) keine weitere Verbindung isoliert werden konnte. Aus dem über dem Harz angesammelten Kondenswasser fiel in einer Ausbeute bis zu 5 % ein anderer Körper vom Schmp. 168° aus, der als das Benzylaminsalz der Benzyloxaminsäure (XVIII) erkannt wurde; Hollemann[1]), der auch einmal dieses Salz erhielt, gibt als Schmp. 158° an.

XVII $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.NH.CH_2.C_6H_5$

XVIII $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO_2H, NH_2.CH_2.C_6H_5$

Wie diese Körper entstanden sind, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Man könnte annehmen, daß der zunächst gebildete Benzyliminobernsteinsäureester (XVI) durch Öffnung des Iminoäthylenringes unter Wasseraufnahme und durch gleichzeitige Verseifung weiter in das Zwischenprodukt (XIX) übergeht; dieses könnte dann durch Oxydation die Verbindung (XX) liefern, welch letztere endlich in Benzyloxaminsäure (XXI) und Glyoxylsäure bzw. Oxalsäure zerfallen würde. Die Oxydation würde dabei durch den starren Rest (II) bewirkt, der in Gegenwart von Wasser sich leicht zu Benzylamin reduziert, wenn eine Substanz vorhanden ist, die das aus dem Wassermolekül freiwerdende Sauerstoffatom verbrauchen kann; so entsteht beim Zerfall von Benzylazid mit Säuren gleichfalls Benzylamin, während der anderweitig gebildete Formaldehyd zu Ameisensäure oxydiert wird.[2])

XIX $C_6H_5.CH_2.NH.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$

$\xrightarrow[-2H]{+O}$ XX $C_6H_5.CH_2.NH.C(OH)(CO_2H).CO.CO_2H$

$\longrightarrow$ XXI $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO_2H + HCO.CO_2H$

Da die Benzyloxaminsäure noch wenig untersucht und außer dem Benzylaminsalz nur das Silbersalz[3]) und der Äthylester[4]) bekannt waren, haben wir noch das Natriumsalz und den Methylester dargestellt.

---

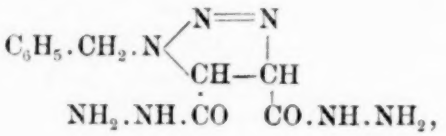
[1]) Rec. trav. chim. **13**, 414 (1894).
[2]) Curtius, Ber. **45**, 1060 (1912).
[3]) Guareschi, Beilstein, III. Aufl., II, S. 529.
[4]) J. Thiele, Ann. Chem. **376**, 249 (1910).

Der Äthylester wurde weiter mittels Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in das gut krystallisierende Benzyloxaminsäurehydrazid (XXII) und dieses in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit in Benzyloxaminsäureazid (XXIII) übergeführt. Das Azid lieferte in Acetonlösung mit Anilin, p-Toluidin und Benzylamin unter Austritt von Stickstoffwasserstoff die zugehörigen substituierten Amide (XXIV; R = C_6H_5, $C_6H_4.CH_3$ und $CH_2.C_6H_5$). Beim Kochen des Azids mit Methyl-, Äthyl- und Benzylalkohol entstanden glatt die entsprechenden festen Urethane (XXV; R = CH_3, C_2H_5 und $CH_2.C_6H_5$) und beim Erhitzen mit Wasser aus der wohl zunächst gebildeten Benzylallophansäure (XXVI) unter spontaner Abspaltung von Kohlendioxyd der bekannte Benzylharnstoff (XXVII). Aus dem Azid durch Verkochen in indifferenten Medien, wie Benzol, Äther und Chloroform, ein Isocyanat darzustellen, gelang dagegen nicht; hierbei bildeten sich immer nur hochschmelzende Körper, die nicht näher untersucht wurden.

XXII $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.NH.NH_2$
XXIII $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.N_3$
XXIV $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.NH.R$
XXV $C_6H_5.CH_2.NH.CO.NH.CO_2R$
XXVI $C_6H_5.CH_2.NH.CO.NH.CO_2H$
XXVII $C_6H_5.CH_2.NH.CO.NH_2$

Bei weiteren Versuchen über das Verhalten von Benzylazid gegen Fumarsäurediäthylester beobachteten wir, daß beim Erhitzen der Komponenten im Wasserbad auf 85° immer erst nach einer halben bis $^3/_4$ Stunde die Stickstoffentwicklung begann. Es wurde darum der Verlauf der Reaktion mit dem Thermometer verfolgt. Dabei zeigte sich, daß der unter Stickstoffabspaltung vor sich gehenden Reaktion eine andere voranging, die sich nur durch die vorübergehende Temperaturerhöhung des Gemisches anzeigte. Erst nachdem dessen Temperatur wieder auf die des Wasserbades (85°) gefallen war, setzte ganz allmählich die Stickstoffentwicklung ein, die dann nach und nach heftiger wurde, wobei die Innentemperatur von neuem über die Außentemperatur anstieg. Wurde nun vor Eintritt der Gasentwicklung der Versuch

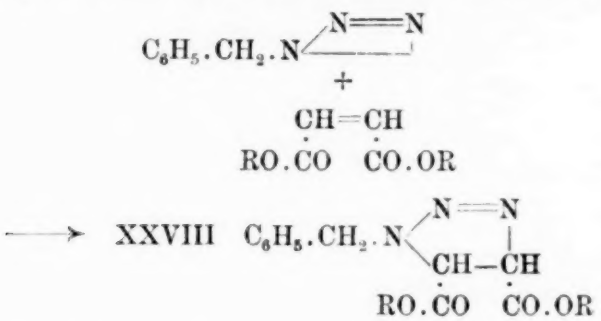
unterbrochen und das Reaktionsprodukt abgekühlt, so lag eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit vor, die sich beim Versuch, sie durch Destillation im Vakuum zu reinigen oder zu verseifen, unter heftiger Stickstoffentwicklung völlig zersetzte. Auf Zusatz von Hydrazinhydrat aber krystallisierte innerhalb weniger Minuten in schönen, langen Nadeln ein Hydrazid aus, das als 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäuredihydrazid,



erkannt wurde.

Als die Reaktion in gleicher Weise, aber mit dem Dimethylester der Fumarsäure durchgeführt wurde, schied sich der gebildete 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäuredimethylester direkt fest in schönen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 75° aus, die mit Hydrazinhydrat gleichfalls obiges Hydrazid lieferten.

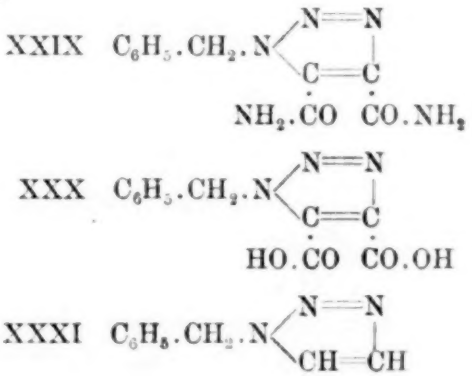
Es hatte sich also das Benzylazid unter Aufrollung des Azidringes (ohne Stickstoffentwicklung!) an die Doppelbindung des Fumaresters unter Bildung eines Dihydrotriazolderivates (XXVIII) angelagert.



Die so erhaltenen Ester zersetzen sich mit konzentrierten Säuren und mit Alkalien unter Selbsterwärmung und stürmischer Stickstoffentwicklung. Auch beim Erhitzen für sich über 80° wird Stickstoff abgespalten. Jod wird von den Estern auch in der Hitze nicht entfärbt. Die zugehörige Säure läßt sich aus den Estern nicht darstellen; bei vorsichtiger Verseifung mit alkoholischem Natron entsteht zwar ein Natrium-

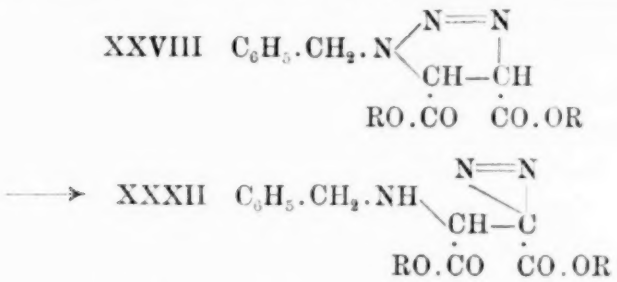
salz, das sich aber beim Versuch, daraus die Säure freizumachen, unter heftiger Gasentwicklung und Bildung eines Gemisches stark verharzter Körper zersetzt.

Auch das Amid der Dihydrotriazolreihe konnte nicht rein erhalten werden. Beim Schütteln der oben genannten Ester mit konz. wäßrigem Ammoniak scheidet sich zwar aus der schließlich braunen Lösung in schwankender, aber immer schlechter Ausbeute (höchstens 25%) ein in Wasser unlösliches Amid ab, die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ist aber in der Lösung enthalten und hinterbleibt beim Eindunsten nur als verharzte, braune Masse. Das in Wasser unlösliche Amid, das im Gegensatz zu jenen Estern auffallend beständig ist und weder beim Erhitzen bis zum Schmelzen, noch mit Säuren Stickstoff abspaltet, erwies sich als identisch mit dem nach dem folgenden auf anderem Wege dargestellten 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäurediamid(XXIX). Auch die daraus durch Verseifen mit Natronlauge gewonnene Säure vom Schmp. 183° war mit 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure (XXX) und ebenso der aus der Säure beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd erhaltene Körper vom Schmp. 61° mit 1-Benzyl-1,2,3-triazol (XXXI) völlig identisch.



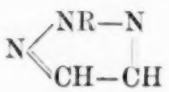
Es hat also hier ein merkwürdig leichter Übergang aus der Dihydrotriazol- in die Triazolreihe stattgefunden. Vermutlich werden dabei die beiden 4,5-Wasserstoffatome durch den Luftsauerstoff wegoxydiert; denn bei einem wegen zu geringer Mengen freilich nicht ganz einwandfreien Parallelversuch unter Ausschluß von Luft wurde nur etwa halb soviel Amid erhalten.

Der leichte Zerfall obiger Ester (XXVIII) unter Stickstoffentwicklung legt den Gedanken an eine ähnliche Umlagerung der Dihydrotriazole in die isomere Diazoform (XXXII) nahe, wie sie Dimroth[1]) für 5-Oxytriazole annimmt.



Dagegen spricht aber, daß die Ester und ebenso auch das Hydrazid rein weiß sind, während alle bis jetzt bekannten aliphatischen Diazokörper eine gelbliche bis gelbe Farbe besitzen. Außerdem tritt die typische Reaktion aliphatischer Diazoverbindungen, nämlich die Entfärbung mit Jod, bei obigen Estern sogar in der Hitze nicht ein. Das Hydrazid freilich entfärbt Jod, was aber nicht für die Diazoform beweisend ist, da Hydrazide allgemein mit Jod unter Entfärbung in sekundäre Hydrazide übergehen.

Busch und Hefele[2]) haben schon eine ganze Reihe von Di- und Tetrahydrotriazolen dargestellt, die sich aber von der Osotriazolform

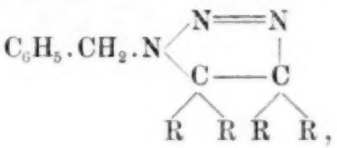


ableiten, bei welcher das mittlere Stickstoffatom besetzt ist. Diese Verbindungen sind sehr beständig und vermögen keinen Stickstoff abzuspalten. Der umgekehrte leichte Austritt von Stickstoff in unserem Falle ist dadurch ohne weiteres erklärlich, daß hier zwei benachbarte, unbesetzte Stickstoffatome eine Azogruppe im Ring bilden. Von Bedeutung ist dabei aber auch der Einfluß der beiden 4,5-Wasserstoffatome, da die entsprechenden Triazole sehr beständig sind. Wir haben darum auch versucht, Benzylazid einerseits mit Tetra-

[1]) Ann. Chem. **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1905); **364**, 183 (1909); **373**, 336 (1910); **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913).

[2]) Dies. Journ. [2] **83**, 431, 438, 448 (1911).

methyläthylen, andererseits mit Tetraphenyläthylen zu den entsprechenden Triazolen (R = CH_3 bzw. C_6H_5),

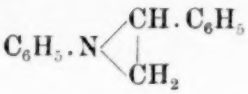


zu kondensieren; hier ist, wie man sieht, durch das Fehlen des 4-Wasserstoffatoms eine Umlagerung in die Diazoform ausgeschlossen. Wir erhielten dabei aber die Äthylenderivate unverändert zurück; bei Anwendung von Tetraphenyläthylen entstand aus dem Benzylazid durch Selbstzerfall auch etwas Benzalbenzylamin (vgl. S. 467). Vielleicht liegt aber auch ein Fall sterischer Hinderung vor, indem die vorhandenen vier Methyl- bzw. Phenylgruppen dem Benzylazid den Zutritt versperren.

Über den unseren analog gebaute Dihydrotriazole finden sich in der Literatur fast keine Angaben. Zwar haben Dimroth und Fester[1]) versucht, Phenylazid ähnlich wie an dreifache auch an doppelte Kohlenstoffbindungen anzulagern, und dazu Zimtsäureester verwandt, doch gelang es ihnen hierbei nicht, ein Reaktionsprodukt zu fassen. Zufällig fanden wir dann beim Durchlesen einer Arbeit von Wolff[2]), daß aber auch Dihydrotriazole dieser Reihe schon dargestellt wurden. Wolff untersuchte die Einwirkung von Phenylazid auf Anilin, die unter Stickstoffentwicklung vor sich ging, und nahm zur Erklärung des entstandenen Körpers an, daß primär eine Anlagerung des Phenylazids an Anilin stattgefunden habe. Er erwähnt dabei, daß er zur Prüfung dieser Theorie untersuchte, ob Phenylazid überhaupt imstande sei, sich an Doppelbindungen anzulagern, und dabei fand, daß dies ganz allgemein zutrifft. So gelang es ihm, Phenylazid mit Styrol, Trimethyläthylen und Fumarsäureester zu kondensieren. Auch Wolff stellte fest, daß die so erhaltenen Produkte unter den verschiedensten Bedingungen sehr leicht Stickstoff abspalten, und in einem Falle, bei der Verbindung aus Phenylazid und Styrol, konnte er auch den unter Austritt eines

[1]) Ber. **43**, 2220 (1910).
[2]) Ann. Chem. **394**, 30, 69 (1912).

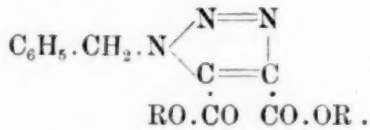
Moleküls Stickstoff beim Erhitzen entstehenden Körper, ein Iminoäthylenderivat,



rein erhalten. Leider ist die von Wolff 1912 in Aussicht gestellte Veröffentlichung dieser Arbeiten nicht mehr erfolgt.

Wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, lagert sich Benzylazid ganz analog an Fumarsäureester zunächst unter Aufrollung des Azidringes an. Das auf diese Weise entstehende Dihydrotriazolderivat verliert beim Erhitzen 1 Mol. Stickstoff und geht dabei gleichfalls in ein Iminoäthylenderivat, den Benzyliminobernsteinsäureester (XVI), über, der aber bisher noch nicht isoliert werden konnte.

Wir haben endlich noch die Einwirkung von Benzylazid auf Acetylendicarbonsäureester näher studiert. Die Reaktion geht unter Selbsterwärmung, aber ohne Stickstoffentwicklung vor sich und führt glatt zu 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäureester,

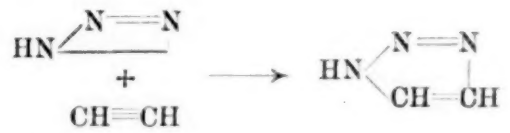


Der Äthylester ist flüssig, der Methylester fest. Mit Hydrazinhydrat erhält man aus beiden das zugehörige Hydrazid und mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak das entsprechende Amid (XXIX). Durch Verseifung des Esters oder Amids sowie durch Behandlung des Hydrazids mit Brom entsteht 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure (XXX), die beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in 1-Benzyl-1,2,3-triazol (XXXI) übergeht. Letzteres erhielten wir auch analog der Synthese des Phenyltriazols durch Dimroth unmittelbar aus Benzylazid und Acetylen. In gleicher Weise stellten wir endlich aus Benzylazid und Tolan (Diphenylacetylen) 1-Benzyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol dar.

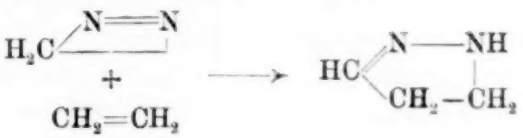
Die Bildung von Triazolen aus Estern der Stickstoffwasserstoffsäure und Acetylendicarbonsäureester ist schon lange

bekannt. Dimroth[1]) zieht in einer seiner schönen Arbeiten auf diesem Gebiet eine interessante Parallele zwischen dem Verhalten der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Ester und dem des Diazomethans und seiner Derivate, die wir jetzt noch vervollständigen können.

Wie Diazomethan mit Acetylen zu Pyrazol[2]) und Diazomethancarbonsäureester oder Diazoessigester mit Acetylen und Acetylenderivaten zu Pyrazolderivaten[3]) zusammentreten, so lagern sich Stickstoffwasserstoffsäure an Acetylen unter Bildung von Triazol[4]) und Ester der Stickstoffwasserstoffsäure an Acetylen und Acetylenderivate unter Bildung von Triazolderivaten[5]) an.



Diazomethan[6]) und Diazoessigester[7]) liefern ganz entsprechend mit Äthylen oder dessen Derivaten Pyrazolin oder Pyrazolinderivate. Und analog entstehen, was Dimroth schon vermutete, und wie zuerst von Wolff und von uns hier nochmals festgestellt wurde, aus Estern der Stickstoffwasserstoffsäure und Äthylenderivaten Abkömmlinge von Dihydrotriazolen oder Triazolinen.



[1]) Ber. **43**, 2219 (1910).
[2]) v. Pechmann, Ber. **31**, 2950 (1898).
[3]) E. Buchner, Ber. **22**, 842 (1889).
[4]) Dimroth u. Fester, Ber. **43**, 2219 (1910).
[5]) Michael, Luehn u. Higbee, Amer. Chem. Journ. **20**, 377 (1898).
[6]) v. Pechmann, Ber. **27**, 1888 (1894); Azarello, Gazz. chim. Ital. **36**, I, 618 (1906).
[7]) E. Buchner, Ber. **21**, 2637 (1888).

Wie ferner Pyrazolintricarbonsäureester beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in Trimethylentricarbonsäureester[1]) übergeht, so liefert auch unser Benzyltriazolindicarbonsäureester (XXVIII) beim Erhitzen unter Abgabe von Stickstoff zweifellos Benzyliminoäthylendicarbonsäureester (XVI).

Beschreibung der Versuche

Das zu den folgenden Versuchen erforderliche Benzylazid wurde nach dem neuen, bequemen Verfahren von Curtius und Ehrhart[2]) durch Umsetzung von Benzylchlorid mit Natriumazid dargestellt.

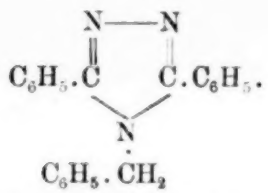
Benzylazid und Bernsteinsäureester

3,5 g Benzylazid und 4,5 g Bernsteinsäurediäthylester (äquimolekulare Mengen) lieferten, am Verdrängungsapparat 11 Stunden im Ölbad auf 180° erhitzt, fast die theoretische Menge Stickstoff. Im Sperrwasser wurde mit Silbernitrat etwas Stickstoffwasserstoff nachgewiesen. Aus der gelbroten Flüssigkeit schieden sich beim Abkühlen ungefähr 1 g Krystalle ab, die abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen wurden. Das fein pulverisierte Produkt wurde mit viel ganz verdünnter Salzsäure aufgekocht, heiß filtriert und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis beim Abkühlen des Filtrats kein Niederschlag mehr ausfiel.

Die Hauptmenge des Produkts blieb dabei ungelöst. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig wurden kleine Nädelchen vom Schmp. 229° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösten. Diese Eigenschaften sind die des bekannten Benzyldiphenylpyrrodiazols[3]),

---

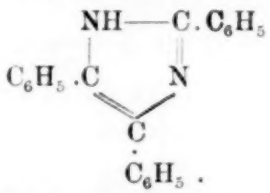
[1]) E. Buchner, Ber. **21**, 2638 (1888).
[2]) Ber. **55**, 1565 (1922).
[3]) Ebenda, S. 1568.



3,058 mg gaben 0,347 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$ (311):		Gefunden:
N	13,50	13,16 %

Die beim Erkalten der salzsauren Auszüge des ursprünglichen Produktes abgeschiedene Substanz erwies sich als das Hydrochlorid einer Base. Das Salz ist in heißem Wasser sehr schwer, in kaltem fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, aus dem es auf Zusatz von Äther in rein weißer Form vom Schmp. 155° wieder ausfällt. Zur Darstellung der freien Base wurde die alkoholische Lösung des Hydrochlorids mit Ammoniak versetzt und mit Wasser verdünnt, wobei sie sich in weißen, in Wasser unlöslichen Flocken abschied. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden lange, feine, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 274° erhalten. Nach Schmelzpunkt und Verhalten ist diese Substanz das schon lange bekannte Lophin oder Triphenylglyoxalin,



Auch die Analyse lieferte auf Lophin stimmende Zahlen.

I. 0,1400 g gaben 0,4376 g CO_2 und 0,0746 g H_2O.
7,460 mg „ 0,606 ccm N bei 21° und 750 mm.
II. 0,1076 g „ 0,3354 g CO_2.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$ (296):	Gefunden: I.	II.
C	85,10	85,27	85,04 %
H	5,44	5,96	— „
N	9,46	9,31	— „

Ein Mischschmelzpunkt mit einem auf anderem Wege dargestellten Vergleichspräparat zeigte keine Depression. Auch der für das salzsaure Salz gefundene Schmelzpunkt von 155° stimmte mit den Angaben von Brunner[1]) überein.

[1]) Ann. Chem. 151, 136 (1869).

Der flüssige Teil des Reaktionsproduktes wurde im Vakuum destilliert. Zunächst ging unveränderter Bernsteinsäureester bei 103—105° unter 19 mm über. Dann stieg der Siedepunkt rasch auf 190—200°, wo unter 17 mm wenige Tropfen einer farblosen, bei längerem Stehen sich gelb färbenden Flüssigkeit übergingen, die als Benzalbenzylamin[1]),

$$C_6H_5.CH:N.CH_2.C_6H_5,$$

erkannt wurde, da sie sich schon bei schwachem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Benzaldehyd und Benzylamin spaltete.

Im Destillationskolben hinterblieb eine geringe Menge einer braungefärbten Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer harzartigen Masse erstarrte und sich in heißem Äther leicht löste. Beim Abkühlen schied sich noch eine geringe Menge von Benzyldiphenylpyrrodiazol in Form kleiner Nadeln ab. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Produkt erwies sich als ein Gemisch von Benzyldiphenylpyrrodiazol und Lophin; zur Trennung wurde es mehrfach mit heißer, ganz verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei letzteres als Hydrochlorid in Lösung ging.

Benzylazid und Fumarsäureester

6,5 g Benzylazid und 8,5 g Fumarsäurediäthylester (äquimolekulare Mengen) wurden im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach 4 Stunden war die theoretische Menge Stickstoff entwickelt. Das Reaktionsprodukt, eine rotbraun gefärbte Flüssigkeit, zersetzte sich beim Versuch, es im Vakuum zu destillieren, völlig. Durch Erhitzen mit starker Natronlauge ließ es sich zwar verseifen, doch konnte wegen zu starker Verharzung keine definierte Säure erhalten werden.

Wendet man bei der Reaktion einen geringen Überschuß (2 g) von Benzylazid an, so läßt sich dieser nach Beendigung der Stickstoffentwicklung leicht mit Wasserdampf entfernen, während Reste von Fumarester so nur sehr schwer übergetrieben werden können. Außer Benzylazid ging dabei auch Benzylamin über. Nach der Wasserdampfdestillation wurde

[1]) Mason u. Winder, Journ. Chem. Soc. 65, 191 (1894); Curtius u. Ehrhart, Ber. 55, 1568 (1922).

das Kondenswasser von dem ausgeschiedenen braunen Harz abgegossen. Das Harz löste sich leicht in Äther bis auf einen sehr geringen Rückstand, der aus Dibenzyloxamid,

$$C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.NH.CH_2.C_6H_5,$$

bestand. Winzige Schüppchen, die auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus viel Alkohol oder Benzol eine bräunliche Färbung beibehielten und erst beim Umlösen aus Eisessig oder Amylalkohol rein weiß erhalten wurden. Schmp. 219°; ebenso Mischschmp. mit einer nach Strakosch[1]) aus Benzylamin und Oxalester dargestellten Probe.

Benzylaminsalz der Benzyloxaminsäure, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO_2H$, $NH_2.CH_2.C_6H_5$

Beim Verdunsten des Kondenswassers in offener Schale an der Luft hinterblieb ein brauner Sirup, der bei wiederholtem Anreiben mit Alkohol und Verdunstenlassen fast völlig erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton ließ sich der Körper aus Alkohol umkrystallisieren und wurde so in prismatischen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln vom Schmp. 168° erhalten Ausbeute bis zu 5% des Reaktionsproduktes. Aus dem Rest ließ sich kein fester Körper mehr isolieren.

0,1039 g gaben 0,2563 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.
0,2190 g „ 18,8 ccm N bei 18° und 745 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{18}O_3N_2$ (286):		Gefunden:
C	67,10	67,30 %
H	6,34	6,57 „
N	9,79	9,90 „

Benzyl-oxaminsäure, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.OH$

Wurde obiges Benzylaminsalz in konz. Salzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst, so krystallisierte beim Erkalten die schon auf anderem Wege[2]) dargestellte Benzyloxaminsäure in feinen Nädelchen vom Schmp. 128° aus. Die Säure ist in Wasser mäßig, in Alkohol leicht löslich und läßt sich am besten aus Benzol umkrystallisieren.

[1]) Ber. 5, 694 (1872).
[2]) Guareschi, Beilstein, 3. Aufl. II, S. 529.

0,1506 g gaben 0,3342 g CO_2 und 0,0712 g H_2O.
0,1930 g „ 13,4 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_3N$ (179):		Gefunden:
C	60,32	60,54 %
H	5,06	5,29 „
N	7,82	7,90 „

Natriumsalz. Schied sich aus der alkoholischen Lösung der Säure mit Natriumalkoholat als weißes, krystallines, in Wasser leicht lösliches Pulver ab.

0,2485 g gaben 0,0888 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_9H_8O_3NNa$ (201):		Gefunden:
Na	11,44	11,57 %

Ammoniumsalz. Hinterblieb beim Eindunsten einer Lösung der Säure in wenig wäßrigem Ammoniak im Schwefelsäureexsiccator. Es löst sich sehr leicht in Wasser.

Silbersalz. Fiel aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung in dicken, weißen Flocken aus. Es läßt sich aus heißem Wasser gut umkrystallisieren und bildet dann glänzende Krystallplatten.

0,1492 g gaben 0,0563 g Ag.

Berechnet für $C_9H_8O_3NAg$ (286):		Gefunden:
Ag	37,72	37,73 %

Methylester. 2 g Silbersalz wurden mit 30 ccm Jodmethyl $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und noch heiß vom gebildeten Jodsilber abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisierten beim Erkalten feine Nädelchen des noch unbekannten Methylesters aus. Schmp. 119°.

I. 5,403 mg gaben 0,340 ccm N bei 19° und 745 mm.
II. 0,2429 g „ 15,3 ccm N bei 26° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$ (193):	Gefunden: I.	II.
N	7,25	7,21	7,14 %

Äthylester. 2 g Silbersalz wurden mit 20 ccm Jodäthyl 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt; dann wurde vom Jodsilber abfiltriert und das überschüssige Jodäthyl auf dem Wasserbade abdestilliert. Das zurückbleibende Öl erstarrte in einer Kältemischung und ließ sich aus wenig Äther unter starker Abkühlung umkrystallisieren. Aus viel

heißem Wasser wurden schöne, prismatische Nadeln erhalten Der Ester schmolz bei 48° und gab mit einem nach J. Thiele[1]) aus Benzylamin und Oxalester dargestellten Vergleichspräparat keine Schmelzpunktserniedrigung.

Um größere Mengen des Äthylesters zu gewinnen, wurde die Thielesche Methode etwas abgeändert. Gibt man nämlich zu 1 Mol. Oxalester 1 Mol. Benzylamin, so entstehen unter starker Erwärmung ein Krystallkuchen von Dibenzyloxamid und nur geringe Mengen des Benzyloxaminsäureesters. Läßt man aber in einen Überschuß von Oxalsäurediäthylester (3 Mol.) tropfenweise unter Umschütteln und Kühlung Benzylamin (1 Mol.) fließen, so bildet sich nur eine schwache Trübung von Dibenzyloxamid, während der entstandene Benzyloxaminsäureester gelöst bleibt. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf destilliert, bis kein Oxalester mehr übergeht, d. h. bis das Destillat mit Ammoniak keinen Niederschlag von Oxamid mehr gibt. Der zurückgebliebene Benzyloxaminsäureester erstarrt beim Kühlen in Eiswasser; er wird abgesaugt, getrocknet und durch Lösen in wenig Äther von dem noch beigemengten, in Äther unlöslichen Dibenzyloxamid getrennt. Auf diese Weise wurden bis zu 90% Ausbeute an Benzyloxaminsäureester (berechnet auf das angewandte Benzylamin) erhalten.

Benzyl-oxaminsäure-hydrazid, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.NH.NH_2$

Benzyloxaminsäureäthylester wird in wenig Alkohol gelöst, mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt und sofort mit einem geringen Überschuß von Hydrazinhydrat versetzt. Unter Erwärmung fällt das Hydrazid aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1 : 1) wird es in schönen, glänzenden Blättchen erhalten. In heißem Wasser schwer löslich, leicht in heißem Alkohol. Schmp. 192°.

I. 0,1753 g gaben 32,8 ccm N bei 16° und 750 mm.
II. 0,0933 g „ 17,3 ccm N bei 16° „ 751 mm.

	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3$ (193):	Gefunden: I.	II.
N	21,76	21,81	21,70 %

[1]) Ann. Chem. **376**, 250 (1910).

Hydrochlorid. Krystallisiert aus der Lösung des Hydrazids in verdünnter Salzsäure beim Verdunsten im Kaliexsiccator in kleinen, optisch anisotropen Blättchen aus. Schmp. 265°.

3,637 mg gaben 0,414 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_3Cl$ (229,5):		Gefunden:
N	18,30	18,42 %

Benzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der verdünnten salzsauren Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd in dicken Flocken ab und bildet, aus wenig Chloroform oder aus Xylol umkrystallisiert, schöne, farblose Nädelchen vom Schmp. 228°. In Wasser und Alkohol schwer löslich.

0,1775 g gaben 23,2 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_3$ (281):		Gefunden:
N	14,95	15,06 %

Acetonverbindung. Man kocht das Hydrazid mit Aceton auf, worin es sich spielend löst, und läßt die Lösung verdunsten. Durch Umkrystallisieren des Rückstandes aus wenig Alkohol erhält man prächtige, lange, flache Nadeln vom Schmp. 138°.

1,879 mg gaben 0,305 ccm N bei 24° und 741 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_2N_3$ (233):		Gefunden:
N	18,02	18,19 %

Benzyl-oxaminsäure-azid, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.N_3$

Wird das Hydrazid in salzsaurer Lösung unter Kühlung mit Eis mit einem geringen Überschuß von Natriumnitritlösung versetzt, so fällt das Azid als dicker Brei aus. Es wird abgesaugt, mit Eiswasser gut gewaschen und auf Ton im Vakuumexsiccator getrocknet. Rein kann man es erhalten durch Lösen in wenig Aceton, Abfiltrieren von einer ganz geringen Trübung und Ausfällen durch tropfenweisen Zusatz von Wasser. Es erscheint dabei in kleinen, rechtwinklig abgeschnittenen, stark anisotropen Blättchen, die in Aceton und Chloroform spielend, in Äther und Benzol schwer löslich sind. Im Schmelzröhrchen erhitzt, verpufft es bei etwa 80—90°. Mit Kupferoxyd gemischt, läßt sich der Stickstoffgehalt ohne Gefahr bestimmen.

I. 0,0971 g gaben 22,4 ccm N bei 15° und 754 mm.
II. 2,870 mg „ 0,672 ccm N bei 19° und 748 mm.

	Berechnet für $C_9H_8O_2N_4$ (204):	Gefunden: I.	II.
N	27,45	27,13	26,94 %

Benzyl-oxaminsäure-anilid (Benzyl-phenyl-oxamid),
$C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.NH.C_6H_5$

Fällt aus der Lösung des Azids in Aceton mit Anilin fast augenblicklich in schönen, verzweigten Nadeln aus und läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren. Schmp. 173°.

0,1613 g gaben 15,9 ccm N bei 28° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (254):	Gefunden:
N	11,02	11,11 %

Benzyl-oxaminsäure-p-toluidid (Benzyl-p-tolyl-oxamid),
$C_6H_5.CH_2.NH.CO.CO.NH.C_6H_4.CH_3$

Wird analog aus dem Azid und p-Toluidin in Prismen vom Schmp. 168° erhalten und aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0,0799 g gaben 7,6 ccm N bei 24° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268):	Gefunden:
N	10,45	10,74 %

Auf dieselbe Weise entsteht aus dem Azid und Benzylamin das bekannte Dibenzyloxamid vom Schmp. 219°.[1]) Feine, rechteckige Täfelchen aus Eisessig.

Benzyl-allophansäure-p-toluidid (Benzyl-p-tolyl-biuret),
$C_6H_5.CH_2.NH.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$

Bildet sich in geringer Menge beim Eintragen des feingepulverten Azids in kleinen Portionen in siedendes p-Toluidin. Das Azid löst sich unter Aufzischen und Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffwasserstoff. Das Hauptprodukt ist auch hier das oben beschriebene Benzyloxaminsäure-p-toluidid. Beim Erkalten krystallisiert ein Teil des Gemisches beider Körper aus, der Rest wird durch Destillation mit Wasserdampf vom p-Toluidin befreit. Das Produkt wird aus Benzol umkrystallisiert, worin das Benzyl-p-tolylbiuret bedeutend schwerer löslich ist. Die reine Substanz bildet lange, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 264°.

---

[1]) Vgl. S. 481.

0,0840 g gaben 10,8 ccm N bei 24° und 747 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}O_2N_3$ (283):		Gefunden:
N	14,84	14,52 %

Benzylallophansäureanilid (Benzylphenylbiuret) entsteht analog aus dem festen Azid und siedendem Anilin neben Benzyloxaminsäureanilid nur in Spuren und konnte nicht rein erhalten werden.

Benzyl-allophansäure-äthylester, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.NH.CO_2C_2H_5$

Benzyloxaminsäureazid wird mit absolutem Alkohol gekocht. Schon nach wenigen Minuten hat sich die theoretische Menge Stickstoff entwickelt. Der Alkohol wird bis auf einen geringen Rest abdestilliert. Beim tropfenweisen Versetzen mit Wasser krystallisiert das Urethan in spitzen Nädelchen aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1:5) erhält man lange, anisotrope Nadeln vom Schmp. 102°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzin und Benzol.

0,1765 g gaben 19,4 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2$ (222):		Gefunden:
N	12,61	12,73 %

Benzylallophansäuremethylester. Wird auf dieselbe Weise durch Kochen des Azids mit absolutem Methylalkohol gewonnen und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Kleine Nädelchen vom Schmp. 132°.

0,2045 g gaben 24,1 ccm N bei 25° und 752 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3N_2$ (208):		Gefunden:
N	13,46	13,38 %

Benzylallophansäurebenzylester. Wird analog aus dem Azid und Benzylalkohol dargestellt und krystallisiert aus Tetrachlorkohlenstoff in kleinen Täfelchen vom Schmp. 131°.

0,2889 g gaben 25,5 ccm N bei 28° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284):		Gefunden:
N	9,86	9,93 %

Benzyl-harnstoff, $C_6H_5.CH_2.NH.CO.NH_2$

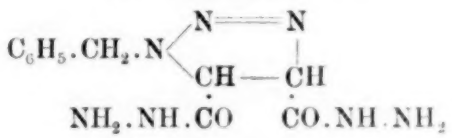
Wird das Azid in siedendes Wasser eingetragen (Vorsicht!), so löst es sich glatt unter heftiger Reaktion. Beim Erkalten

krystallisiert der bekannte Benzylharnstoff[1]) in anisotropen Prismen aus. Er läßt sich aus heißem Wasser gut umkrystallisieren und ist in Alkohol fast unlöslich. Schmp. 148°.

2,354 mg gaben 0,377 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}ON_2$ (150):		Gefunden:
N	18,66	18,55 %

1-Benzyl-1, 2, 3-triazol-4, 5-dihydro-4, 5-dicarbonsäure-dihydrazid,



6,5 g Benzylazid und 8,5 g Fumarsäurediäthylester (äquimolekulare Mengen) wurden in einem Kölbchen, das mit Thermometer versehen und mit einer pneumatischen Wanne zur Messung der entwickelten Gasmenge verbunden war, im Wasserbad erhitzt. Das Wasserbad wurde konstant auf 85° gehalten. Als das Reaktionsgemisch im Kölbchen auch 85° erreicht hatte, stieg seine Temperatur noch weiter, bis nach etwa 10 Minuten die Höchsttemperatur von 95° auftrat. 10 Minuten später war die Innentemperatur wieder auf 85° gesunken und blieb so weitere 20 Minuten. Erst jetzt wurde schwache Stickstoffentwicklung bemerkbar, und gleichzeitig begann die Innentemperatur wieder langsam anzusteigen. In diesem Augenblick wurde der Versuch unterbrochen und das Kölbchen mit kaltem Wasser gekühlt. Das Reaktionsprodukt war eine klare, gelbgefärbte Flüssigkeit. Sie wurde mit dem doppelten Volumen Alkohol verdünnt und mit Hydrazinhydrat versetzt. Innerhalb weniger Minuten trat Erwärmung ein, weshalb gekühlt wurde. Bald darauf begannen die ersten Krystallnadeln sich auszuscheiden. Nach etwa einer Stunde war der Kolben mit einer dicken Krystallmasse von 1-Benzyl-1, 2, 3-triazol-4, 5-dihydro-4, 5-dicarbonsäuredihydrazid erfüllt. Es wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute: etwa 10 g.

---

[1]) Cannizzaro, Ber. 4, 412 (1871).

Das Hydrazid läßt sich in der Hitze weder aus Alkohol noch aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisieren. Es löst sich schon in kaltem Wasser sehr leicht. Wird diese Lösung im Vakuumexsiccator zum raschen Verdunsten gebracht, so kommt das Hydrazid völlig rein in Form langer, farbloser Nadeln wieder heraus. Läßt man dagegen die wäßrige Lösung länger stehen, so tritt Zersetzung ein. Schmp. 142° unter heftiger Gasentwicklung.

0,1704 g gaben 0,2997 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.
1,097 mg „ 0,342 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{15}O_2N_7$ (277):		Gefunden:
C	47,66	47,98 %
H	5,45	5,91 „
N	35,37	35,17 „

Das Hydrazid entwickelt mit verdünnter Salzsäure langsam, mit konz. Salzsäure stürmisch Stickstoff. Ein Hydrochlorid ließ sich infolgedessen nicht darstellen. In verdünnter Natronlauge löst sich das Hydrazid spielend. Mit Silbernitrat fällt ein weißes Silbersalz, welches beim Erwärmen oder beim Versetzen mit Ammoniak zu schwarzem Silber reduziert wird.

Dibenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd in weißen Flocken aus. In organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich, in Wasser löst sie sich bei längerem Kochen, kommt aber, anscheinend infolge Zersetzung, nicht mehr heraus. Sie schmilzt bei 158° unter heftiger Gasentwicklung, konnte aber nicht völlig rein erhalten werden.

1,931 mg gaben 0,354 ccm N bei 20° und 740 mm.

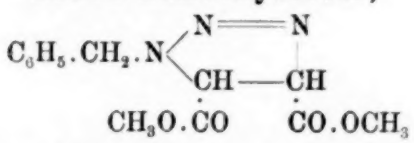
Berechnet für $C_{25}H_{23}O_2N_7$ (453):		Gefunden:
N	21,63	20,80 %

Auch das Azid ließ sich nicht in reiner Form gewinnen. Beim Behandeln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit salpetriger Säure fiel zwar das Azid in Flocken aus. Aber diese ballten sich sofort zu harzigen Massen zusammen, die zwar, auf dem Spatel in die Flamme gebracht, noch kräftig verpufften, aber weder mit Anilin, noch mit Methylalkohol gut definierte Körper lieferten.

Wie die Entstehung des Hydrazids zeigt, hatte sich also zu dem Zeitpunkt, bei dem die Reaktion zwischen Benzylazid

und Fumarester unterbrochen worden war, 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dihydro-4,5-dicarbonsäurediäthylester gebildet. Dieser ist mithin flüssig und konnte, da er bei dem Versuch, ihn zu destillieren, sich unter Stickstoffentwicklung zersetzte, nicht rein erhalten werden. Ob die beobachtete gelbe Färbung auch dem reinen Äthylester zuzuschreiben ist, wissen wir nicht. Da aber der entsprechende, im folgenden näher beschriebene reine Methylester farblos ist, dürfte die Gelbfärbung vermutlich auf eine Beimengung zurückzuführen sein.

1-Benzyl-1, 2, 3-triazol-4, 5-dihydro-4, 5-dicarbonsäure-dimethylester,



Erhitzt man äquimolekulare Mengen Benzylazid und Fumarsäuredimethylester im Wasserbad auf 85°, so löst sich der Methylester völlig auf, und die Reaktion geht ebenso wie beim Äthylester vor sich. Sobald die Stickstoffentwicklung einsetzt, wird der Versuch unterbrochen; das Reaktionsprodukt ist wiederum gelbgefärbt. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab und saugt sofort von dem fest abgeschiedenen, noch nicht umgesetzten Fumarsäuredimethylester ab. Das Filtrat erstarrt bald zu einer Krystallmasse von fast reinem 1-Benzyl-1, 2, 3-triazol-4, 5-dihydro-4, 5-dicarbonsäuredimethylester. Diese wird zur Entfernung unveränderten Benzylazids abgesaugt und dann aus viel Petroläther (Sdp. 60—90°) umkrystallisiert. Man erhält so den Ester ganz rein in schönen, farblosen, anisotropen Prismen vom Schmp. 75°. Die Ausbeute ist sehr schwankend und beträgt im besten Fall etwa 30% der Theorie.

I. 0,1156 g gaben 0,2396 g CO_2 und 0,0599 g H_2O.
3,040 mg „ 0,409 ccm N bei 20° und 744 mm.
II. 4,314 mg „ 0,565 ccm N bei 17° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4N_3$ (277):	Gefunden: I.	II.
C	56,30	56,54	— %
H	5,45	5,80	— „
N	15,16	15,34	15,05 „

Der Ester ist in Wasser unlöslich, in Äther leicht, in Alkohol spielend löslich. Beim Versuch, ihn mit Natronlauge zu verseifen, tritt starke Erhitzung und stürmische Stickstoffentwicklung ein. Dasselbe geschieht, wenn man ihn mit Salzsäure versetzt.

Wird der Ester in Alkohol gelöst und vorsichtig mit alkoholischer Natronlauge versetzt, so scheidet sich ein Natriumsalz ab; Stickstoffentwicklung tritt dabei, wenn gut gekühlt wird, kaum ein. Löst man jedoch das Natriumsalz in Wasser und versetzt mit verdünnter Salzsäure, so entwickelt sich stürmisch Gas, und es scheidet sich ein stark verharztes Gemisch verschiedener Körper ab, die sich beim Versuch, sie umzukrystallisieren, z. T. weiter zersetzen und nicht rein erhalten werden konnten. Die freie Säure ließ sich also wegen zu leichten Zerfalls nicht darstellen.

Auch das Amid war nicht zu fassen. Wird der rohe Äthylester oder der feingepulverte Methylester 12 Stunden lang mit konz. wäßrigem Ammoniak geschüttelt, so kann man aus der braunen Flüssigkeit zwar ein Amid absaugen, das aus heißem Alkohol in feinen, langen Nadeln krystallisiert und bei 199° ohne Zersetzung schmilzt. Manchmal ist dem Amid eine Spur eines hochschmelzenden Körpers beigemengt, der aber leicht abgetrennt werden kann, da das Amid in heißem Aceton spielend löslich, der beigemengte Körper aber darin unlöslich ist. Dieser krystallisiert aus heißem Wasser in kurzen Stäbchen, wird bei etwa 270° braunschwarz und schmilzt erst bei noch höherer Temperatur. Das rotbraune ammoniakalische Filtrat enthält die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, das beim Verdunsten oder beim Ansäuern als braune, verharzte Masse, die nicht in reinen Krystallen erhalten werden konnte, abgeschieden wird.

Säuren und Laugen wirken auf das Amid vom Schmp. 199° auch in der Hitze nicht unter Stickstoffentwicklung ein.

Wie die große Beständigkeit des Amids erwarten läßt, gehört es nicht zur Dihydrotriazolreihe, vielmehr ist es mit dem auf andere Weise erhaltenen, S. 494 näher beschriebenen 1-Benzyl-1, 2, 3-triazol-4, 5-dicarbonsäurediamid identisch. Der Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigte keine

Depression. Auch die Analysen sowohl des Amids selbst, als auch der daraus dargestellten Verbindungen stimmen besser auf das wasserstoffärmere Triazol-, als auf das Dihydrotriazolderivat.

0,1012 g gaben 0,1993 g CO_2 und 0,0440 g H_2O.
2,285 mg „ 0,558 ccm N bei 18° und 748 mm.

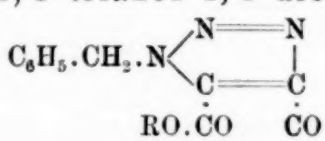
	Berechnet für Dihydrotriazolderivat $C_{11}H_{13}O_2N_5$ (247):	Triazolderivat $C_{11}H_{11}O_2N_5$ (245):	Gefunden:
C	53,42	53,86	53,73 %
H	5,30	4,51	4,87 „
N	28,34	28,57	28,19 „

Verseift man das Amid mit Natronlauge, so gelangt man glatt zu einer Säure, die bei 183° schmilzt und auch alle anderen Eigenschaften der 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure (vgl. S. 494) zeigte. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und geht in einen Körper vom Schmp. 61° über, der mit 1-Benzyl-1,2,3-triazol identisch ist.

Da bei der Bildung obigen Amids ein so merkwürdiger Übergang aus der Dihydrotriazolreihe in die Triazolreihe stattfindet, wurde untersucht, ob vielleicht der Luftsauerstoff an der Oxydation der beiden 4,5-Wasserstoffatome beteiligt ist. Tatsächlich wurde beim Schütteln des Esters mit konz. Ammoniak unter Luftausschluß nur etwa halb so viel Amid erhalten als bei einem Parallelversuch unter Luftzutritt. Aber bei der geringen Menge angewandter Substanz und bei der Schwierigkeit quantitativen Arbeitens mit den stark verharzten ammoniakalischen Lösungen ist dieses Ergebnis nicht einwandfrei.

Benzylazid und Acetylendicarbonsäureester

1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäureester,



Gibt man zu 5 g Benzylazid (geringer Überschuß) 5 g Acetylendicarbonsäurediäthylester, so erwärmt sich das Gemisch von selbst, so daß man mit kaltem Wasser kühlen muß,

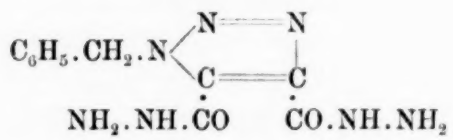
wenn die Temperatur über 80° steigt. Tritt keine Selbsterwärmung mehr ein, so erhitzt man noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad, um die Umsetzung vollständig zu machen. Stickstoffentwicklung tritt dabei nicht auf. Das Reaktionsprodukt ist gelblich gefärbt. Der entstandene Benzyltriazoldicarbonsäurediäthylester ist flüssig und farblos, wie man bei der Destillation im Vakuum, wobei freilich nebenher starke Zersetzung eintritt, feststellen kann.

Der entsprechende Methylester ist fest. Man verfährt zur Darstellung ganz analog wie beim Äthylester angegeben. In einer Kältemischung erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer festen Krystallmasse, die sich aus viel Petroläther umkrystallisieren läßt. Man erhält so prächtige, flache, anisotrope Nadeln, die bei 48—49° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3,600 mg gaben 0,488 ccm N bei 23° und 751 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_4N_3$ (275):	Gefunden:
N 15,27	15,45 %

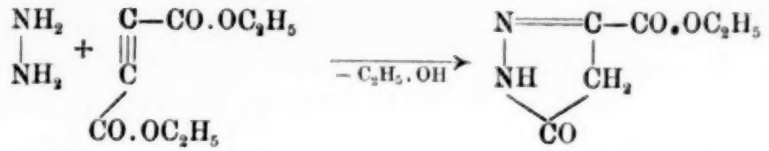
1-Benzyl-1, 2, 3-triazol-4, 5-dicarbonsäuredihydrazid,



Zur Darstellung benutzt man das obenerwähnte gelblich gefärbte, flüssige Reaktionsprodukt, das neben dem Äthylester noch einen geringen Überschuß von Benzylazid enthält. Man verdünnt die Flüssigkeit mit etwa dem doppelten Volumen Alkohol und versetzt mit Hydrazinhydrat. Nach kurzem Stehen krystallisiert das Hydrazid in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 175—176° aus.

Der Überschuß von Benzylazid zur Darstellung des hier verwandten Esters ist nötig, damit kein unveränderter Acetylendicarbonester mehr vorhanden ist, der mit Hydrazinhydrat 5-Pyrazolon-3-carbonsäureäthylester[1]) liefern würde:

[1]) v. Rothenburg, dies. Journ. [2] 51, 53 (1895).



Im Aussehen und Schmelzpunkt unterscheiden sich dieser und obiges Hydrazid nur wenig, wohl aber in anderen Eigenschaften:

Benzyltriazoldicarbondihydrazid:	Pyrazoloncarbonsäureäthylester:
Schmp. 175°.	Schmp. 179°.
Leicht löslich in heißem Wasser.	Fast unlöslich in heißem Wasser.
Weißes Silbersalz.	Gelbes Silbersalz.

Anfangs wurde ein Gemisch beider Körper erhalten, das sich am besten durch kurzes Aufkochen mit Wasser trennen ließ, worin sich das Hydrazid leicht löst, der Ester aber so gut wie ungelöst bleibt. Auf Reinheit kann man mit Hilfe des Silbersalzes prüfen, das schneeweiß gefärbt sein muß und beim Erhitzen schwarz wird. Als aber später nach dem oben angegebenen Verfahren mit einem Überschuß von Benzylazid gearbeitet wurde, entstand keine Spur von dem unerwünschten Pyrazoloncarbonsäureäthylester.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol erhält man Benzyltriazoldicarbonsäuredihydrazid völlig rein.

0,2086 g gaben 0,3658 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.
1,700 mg „ 0,534 ccm N bei 19° und 739 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_7$ (275):		Gefunden:
C	47,98	47,84 %
H	4,76	4,96 „
N	35,63	35,71 „

Dibenzalverbindung. Fällt beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd in weißen Flocken aus und krystallisiert aus Alkohol in winzigen, sternförmig gruppierten Nädelchen vom Schmp. 230°.

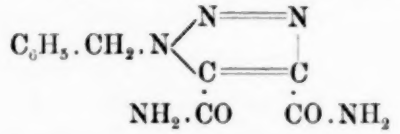
1,792 mg gaben 0,352 ccm N bei 24° und 741 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{21}O_2N_7$ (451):		Gefunden:
N	21,73	22,01 %

Das Azid scheidet sich beim Versetzen der salzsauren Lösung des Hydrazids mit Natriumnitritlösung sofort in schönen, weißen Flocken aus. Diese ballen sich aber sogleich

zu schmierigen Massen zusammen, die zwar, auf dem Spatel in die Flamme gebracht, noch kräftig verpuffen, aus denen sich aber die üblichen, charakteristischen Derivate nicht mehr darstellen ließen.

1-Benzyl-1, 2, 3-triazol-4, 5-dicarbonsäure-diamid,



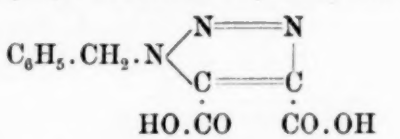
Entsteht bei 2 stündigem Schütteln des Äthylesters mit konz. wäßrigem Ammoniak. Beim Methylester geht die Umsetzung schneller vor sich. Feine, lange Nädelchen vom Schmelzpunkt 199°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, sehr leicht löslich in Aceton.

2,255 mg gaben 0,556 ccm N bei 21° und 753 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N_5$ (245):		Gefunden:
N	28,57	28,36 %

Beim Behandeln der Ester oder des Amids mit heißer verdünnter Natronlauge tritt glatte Verseifung ein, und beim Ansäuern fällt die freie Säure aus.

1-Benzyl-1, 2, 3-triazol-4, 5-dicarbonsäure,

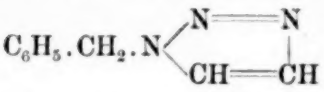


Diese Säure erhält man außer durch Verseifung der Ester oder des Amids auch aus dem Hydrazid durch Behandlung mit Bromwasser, wobei die Hydrazidgruppen als Stickstoff wegoxydiert werden. Aus Wasser krystallisiert die Säure in kleinen Prismen; in Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 183° unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

0,1872 g gaben 0,3666 g CO_2 und 0,0657 g H_2O.
3,866 mg „ 0,573 ccm N bei 20° und 749 mm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_4N_3$ (247):		Gefunden:
C	53,43	53,42 %
H	3,67	3,93 „
N	17,01	17,02 „

1-Benzyl-1, 2, 3-triazol,



I. Aus Benzyltriazoldicarbonsäure

Erhitzt man die Säure über den Schmelzpunkt, so tritt heftige Kohlendioxydentwicklung ein. Das so erhaltene Benzyltriazol destilliert unter 15—16 mm bei 180—183° ohne Zersetzung. Farblose Krystalle. Spielend löslich in Alkohol, leicht in Äther. Die Substanz läßt sich aus viel heißem Petroläther umkrystallisieren und kann daraus in den verschiedensten Formen, bei rascher Abkühlung in feinen, verfilzten Nädelchen oder prächtig flimmernden Blättchen, bei langsamem Erkalten in langen, kräftigen Nadeln oder in großen, flachen Platten, erhalten werden. Schmp. 61°.

In verdünnter Salzsäure löst sich Benzyltriazol glatt auf und fällt mit Natronlauge unverändert wieder aus. Wird es in wenig Äther gelöst und Chlorwasserstoffgas eingeleitet, so scheidet sich ein Hydrochlorid aus, das aber an der Luft die Salzsäure rasch verliert, so daß nach wenigen Stunden wieder reines Benzyltriazol vorliegt. Die Verbindung besitzt also schwach basische Eigenschaften.

II. Aus Benzylazid und Acetylen

Wir verfuhren dabei analog der Vorschrift von Dimroth und Fester[1]) zur Darstellung des Phenyltriazols. 30 ccm mit Acetylen gesättigtes Aceton wurden mit 1 g Benzylazid in der Bombe 90 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Acetons hinterblieben schwach bräunliche Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt wurden. Ausbeute quantitativ. Das auf diese Weise gewonnene Benzyltriazol war mit dem nach I dargestellten identisch.

I. 0,1540 g gaben 0,3835 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.
1,861 mg „ 0,425 ccm N bei 20° und 748 mm.
II. 2,799 mg „ 0,637 ccm N bei 16° und 752 mm.

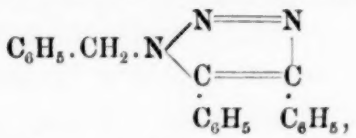
---

[1]) Ber. **43**, 2222 (1910).

	Berechnet für $C_9H_9N_3$ (159):	Gefunden: I.	II.
C	67,89	67,94	— %
H	5,70	5,90	— „
N	26,41	26,19	26,60 „

Benzylazid und Tolan

0,5 g Benzylazid und 0,5 g Tolan wurden im Paraffinbad 10 Minuten auf 140—160° erhitzt. Stickstoffentwicklung trat dabei nicht auf. Das Reaktionsgemisch erstarrte beim Erkalten. Das Produkt wurde in wenig heißem Äther gelöst und mit warmem Petroläther versetzt. Beim Erkalten krystallisierte das gebildete 1-Benzyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol,



in glänzenden, anisotropen Prismen vom Schmp. 111° aus.

3,708 mg gaben 0,440 ccm N bei 21° und 750 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$ (311):	Gefunden:
N	13,52	13,60 %

Die Reaktion zwischen Benzylazid und Tolan geht bedeutend schwerer vor sich, als die zwischen Benzylazid und Acetylendicarbonester. Ein Teil des Tolans war noch unverändert, blieb aber beim Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes in dem Gemisch von Äther und Petroläther gelöst.

Benzylazid und Tetramethyläthylen

Aquimolekulare Mengen der beiden Stoffe wurden 4 Stunden im Rohr auf 140° erhitzt. Aus der bräunlichen Flüssigkeit hatte sich eine Spur eines festen Körpers abgeschieden, der bis 300° noch nicht schmolz. Die Flüssigkeit bestand aus unverändertem Benzylazid und Tetramethyläthylen, die beide fast quantitativ zurückerhalten wurden.

Benzylazid und Tetraphenyläthylen

Äquimolekulare Mengen beider Substanzen wurden 2 Std. auf 120° erhitzt. Da keine Stickstoffentwicklung stattfand

und überhaupt keine Reaktion eingetreten war, wurden bei einem weiterem Versuch 0,6 g Benzylazid und 1,5 g Tetraphenyläthylen (berechnete Mengen) 4 Stunden auf 190° erhitzt. Dabei wurde die theoretische Menge Stickstoff erhalten. Beim Erkalten krystallisierte aber unverändertes Tetraphenyläthylen wieder aus. Die geringe Menge davon abgesaugter Flüssigkeit bestand aus Benzalbenzylamin. Das Benzylazid hatte sich also ähnlich, wie beim Erhitzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen oder mit Bernsteinsäureester, selbst zersetzt, ohne mit dem Tetraphenyläthylen in Reaktion zu treten.

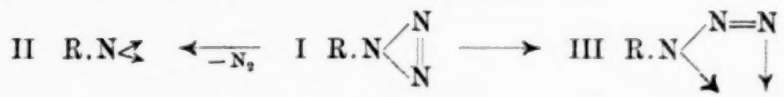
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Einwirkung von Azidofettsäureestern und von Carbaminazid auf Acetylendicarbonsäureester

Von **Theodor Curtius†** und **Wilfrid Klavehn**

(Eingegangen am 8. März 1930)

„Starre" oder „halbstarre", d. h. nicht oder nur schwer umlagerungsfähige Azide können mit anderen Verbindungen in doppelter Weise in Reaktion treten: entweder spaltet das Azid (I) Stickstoff ab und der so entstehende starre Rest (II) tritt mit dem betreffenden Körper zu einem Ammoniakabkömmling zusammen, oder das Azid lagert sich ohne Stickstoffentwicklung unter Aufrollung (III) der Azidogruppe und Bildung von Triazolderivaten an.



Der leitende Gedanke der folgenden Untersuchungen war, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen derartige Azide (I) entweder die Bildung des starren Restes (II) oder die Aufrollung (III) der Azidogruppe bevorzugen.

Als Beispiel eines idealen Azids, das nach beiden Richtungen zu reagieren vermag, kann das Benzylazid (IV) gelten. Wie Curtius und Ehrhart[1]) gezeigt haben, liefert Benzylazid mit Malonester bei verhältnismäßig hoher Temperatur Stickstoff und Benzylaminomalonester (V); in Gegenwart von Natriumalkoholat und bei niederer Temperatur dagegen entsteht nach den Beobachtungen von Dimroth[2]) unter Aufrollung der Azidogruppe und Abspaltung von Alkohol Benzyloxytriazolcarbonsäureester (VI). In letzterem

[1]) Ber. **55**, 1559 (1922).

[2]) Ann. Chem. **373**, 365 (1910).

Sinne, d. h. ohne Stickstoffentwicklung, lagert sich Benzylazid nach den Untersuchungen von Curtius und Raschig[1]) auch an Fumarsäureester bzw. Acetylendicarbonsäureester an unter Bildung von Benzyldihydrotriazol- bzw. Benzyltriazoldicarbonsäureester (VII bzw. VIII).

IV $C_6H_5.CH_2.N_3$

V $C_6H_5.CH_2.NH.CH\begin{cases}CO_2R\\CO_2R\end{cases}$

VI $C_6H_5.CH_2.N\begin{cases}N{=}N\\C(OH){-}C.CO_2R\end{cases}$

VII $C_6H_5.CH_2.N\begin{cases}N{=}N\\CH{-}CH.CO_2R\\CO_2R\end{cases}$

VIII $C_6H_5.CH_2.N\begin{cases}N{=}N\\C{=}C.CO_2R\\CO_2R\end{cases}$

Als „starre bzw. halbstarre" Azide kommen außer dem Benzylazid vor allem die Arylsulfonazide in Frage, sowie weiter die Ester und Amide von Azidofettsäuren. Von Reaktionsmedien haben sich als besonders günstig erwiesen: aromatische Kohlenwasserstoffe (cyclische Doppelbindung), Fumarsäureester und Acetylendicarbonsäureester (offene doppelte und dreifache Bindung) und endlich Malonsäureester (acidifizierte Wasserstoffatome).

Das Verhalten der Arylsulfonazide wurde bereits von Curtius und Mitarbeitern[2]) näher beschrieben. Von Azidofettsäurederivaten wurde bisher nur das Amid der Azidoameisensäure, das Carbaminazid[3]), in den Kreis der Untersuchung gezogen. Wir haben diese nunmehr auch auf die Ester der Azidoameisensäure, Azidoessigsäure und α- und β-Azidopropionsäure ausgedehnt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **125**, 466 (1930).

[2]) Vgl. dies. Journ. [2] **125**, 303 (1930).

[3]) Curtius u. Schmidt, dies. Journ. [2] **105**, 177 (1923); Curtius u. Ehrhart, Ber. **56**, 1577 (1923); Curtius u. Dörr, dies. Journ. [2] **125**, 425 (1930).

Unter Zusammenfassung aller bisherigen Ergebnisse kann man allgemein sagen:

I. Die Bildung starrer Reste wird durch erhöhten Druck begünstigt. Positive Substituenten, wie das Benzylradikal, beeinflussen deutlich die Azidogruppe dahin, nur auf acidifizierte Wasserstoffatome, wie sie der Malonester enthält, einzuwirken, dagegen nicht auf die Methylengruppe des Bernsteinsäureesters oder die cyclische Doppelbindung aromatischer Kohlenwasserstoffe; in diesen Fällen wurde nur völliger Zerfall des Azidmoleküls in sich selbst beobachtet.[1]) Bei der Einwirkung von Benzylazid auf Fumarsäureester bzw. Acetylendicarbonsäureester, also auf Körper mit offener doppelter bzw. dreifacher Kohlenstoffbindung, kommt der starre Rest überhaupt nicht zur Wirkung, da schon bei gewöhnlicher Temperatur die Aufrollungsreaktion eintritt.[2])

Negativ substituierte Azide, besonders die Arylsulfonazide[3]), bevorzugen aromatische Kohlenwasserstoffe, an die sie sich bei höherer Temperatur mit ihrem starren Rest anlagern, während mit Malonester so, wenn überhaupt, nur in sehr geringen Mengen ein Arylsulfonaminomalonester[4]) erhalten wird.

Carbaminazid reagiert sowohl mit aromatischen Kohlenwasserstoffen[5]) wie auch mit Malonester[6]), Fumarester[7]) und, wie sich aus der vorliegenden Arbeit ergibt, auch mit Acetylendicarbonester. Bei den Estern von Azidofettsäuren endlich mit der Gruppe $N_3.CH_2-$ liegt anscheinend die Bildungstemperatur des starren Restes so hoch, daß keine Anlagerung, sondern nur weitgehende Zersetzung des Azidoesters selbst, vielleicht auch des zunächst entstehenden Anlagerungsproduktes eintritt.

---

[1]) Curtius u. Ehrhart, Ber. **56**, 1577 (1923); Curtius und Raschig, dies. Journ. [2] **125**, 466 (1930).

[2]) Curtius u. Raschig, dies. Journ. [2] **125**, 466 (1930).

[3]) Curtius, dies. Journ. [2] **125**, 303 (1930).

[4]) Ebenda, S. 309, 322.

[5]) Curtius u. Schmidt, dies. Journ. [2] **105**, 177 (1923).

[6]) Curtius u. Ehrhart, Ber. **56**, 1577 (1923).

[7]) Curtius u. Dörr, dies. Journ. [2] **125**, 425 (1930).

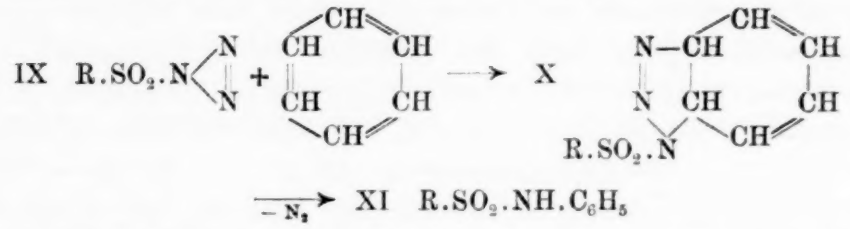
II. Triazolbildung, also Aufrollung der Azidogruppe und Anlagerung an aliphatische doppelte und dreifache Bindungen, geht meist bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und unter gewöhnlichem Druck vor sich. Bei schwer sich aufrollenden Aziden wird die Reaktion durch verminderten Druck begünstigt. Positiv substituierte Azide reagieren am leichtesten. Benzylazid, α- und β-Azidopropionsäureester treten so mit Acetylendicarbonsäureester schon bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, Azidoessigester erst bei 50°, Azidoameisensäureester bei etwa 100° und Carbaminazid unter 14 mm Druck gleichfalls bei 100°, während Arylsulfonazide vollkommen versagen. Bei Fumarsäureester liegt im Vergleich mit Acetylendicarbonsäurester für alle Azide die Reaktionstemperatur gegen 80° höher, mit Ausnahme der drei zuletzt genannten Azide, welche überhaupt nicht in dieser Weise reagieren. Carbaminazid bevorzugt, wie wir fanden, sogar unter vermindertem Druck die Bildung des starren Restes.

III. Oxytriazol- bzw. Triazolonbildung, d. h. Aufrollung der Azidogruppe und Kondensation mit Malonsäureester, geht, wie schon Curtius und Ehrhart[1]) fanden, nicht allein bei Gegenwart von Natriumalkoholat, sondern auch ohne dieses Mittel, aber nur unter vermindertem Druck vor sich. Hierbei ist die Reihenfolge der Azide in bezug auf die Leichtigkeit ihrer Einwirkung gerade umgekehrt, wie bei der Triazolbildung. Am leichtesten reagieren hier die negativ substituierten Azide, so vornehmlich die Arylsulfonazide, dagegen sehr schwer, ohne Alkoholat fast gar nicht, Benzylazid. Bei Azidoessigester, Azidoameisensäureester und Carbaminazid konnte eine Kondensation mit Malonester unter Aufrollung der Azidogruppe überhaupt nicht festgestellt werden.

Vielleicht geht in allen Fällen zunächst eine Aufrollung (III) der Azidogruppe und Anlagerung an die cyclische oder offene doppelte Bindung vor sich; das so entstehende Produkt ist aber nur dann zu fassen, wenn der Eintritt der Reaktion keine höhere Temperatur erfordert, da anderenfalls sofort Stickstoff abgespalten wird. Die Umwandlung eines Arylsulfonazids (IX) beim Erhitzen mit aromatischen Kohlen-

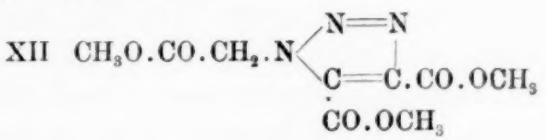
[1]) Dies. Journ. [2] **106**, 66 (1923).

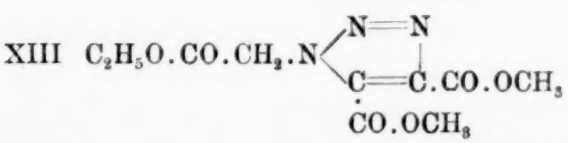
wasserstoffen, wie z. B. Benzol, in das entsprechende Arylsulfonanilid (XI) würde danach über ein nicht faßbares Zwischenprodukt (X) verlaufen nach dem Schema:



Wir kommen nunmehr zu den Einzelergebnissen unserer speziellen Untersuchungen über die Einwirkung von Azidofettsäureestern und von Carbaminazid auf Acetylendicarbonsäureester.

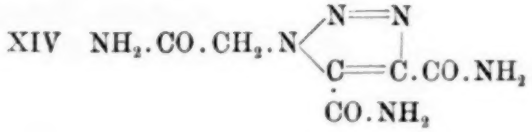
Azidoessigsäureester reagiert in der Kälte, auch bei mehrtägigem Stehen, nicht mit Acetylendicarbonsäureester; erwärmt man aber vorsichtig auf 50°, so setzt die Reaktion unter heftiger Selbsterhitzung ein und kann so stürmisch werden, daß das Reaktionsgemisch herausgeschleudert wird. Dabei entsteht unter Aufrollung der Azidogruppe und Anlagerung glatt 1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäureester. Auffallend ist die intensive Gelbfärbung des Reaktionsgemisches. Der Triäthylester ist flüssig, der Trimethylester (XII) und der aus Azidoessigsäureäthylester und Acetylendicarbonsäuredimethylester gebildete Äthyldimethylester (XIII) dagegen fest.



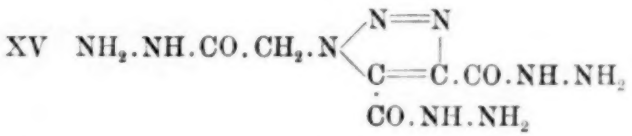


Jene Ester liefern mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak das entsprechende Triamid (XIV) und mit alkoholischem Hydrazinhydrat das zugehörige, schwach gelbe Trihydrazid (XV). Ersteres wird beim Erwärmen mit starker Kalilauge zu dem Kaliumsalz der 1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure (XVI) verseift, welch letztere ein-

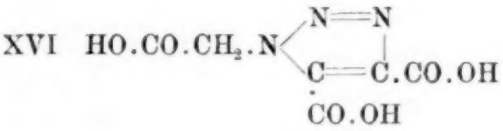
facher aus dem Trihydrazid durch Oxydation mit Bromwasser unter Abspaltung der Hydrazidogruppen erhalten wird. Diese Tricarbonsäure vom Schmp. 136° scheint schon beim Aufbewahren Kohlendioxyd abzuspalten, wie das Steigen des Schmelzpunktes zunächst auf 152° und nach 4 Monaten auf 166° zeigt, und geht beim Schmelzen unter Austritt von 2 Mol. Kohlendioxyd in 1,2,3-Triazol-1-essigsäure (XVII) vom Schmp. 209° über.



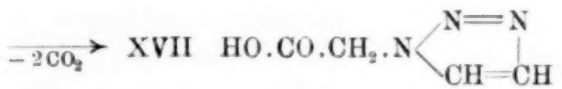
XIV $NH_2.CO.CH_2.N$ (N=N; C=C.CO.NH_2; CO.NH_2)



XV $NH_2.NH.CO.CH_2.N$ (N=N; C=C.CO.NH.NH_2; CO.NH.NH_2)

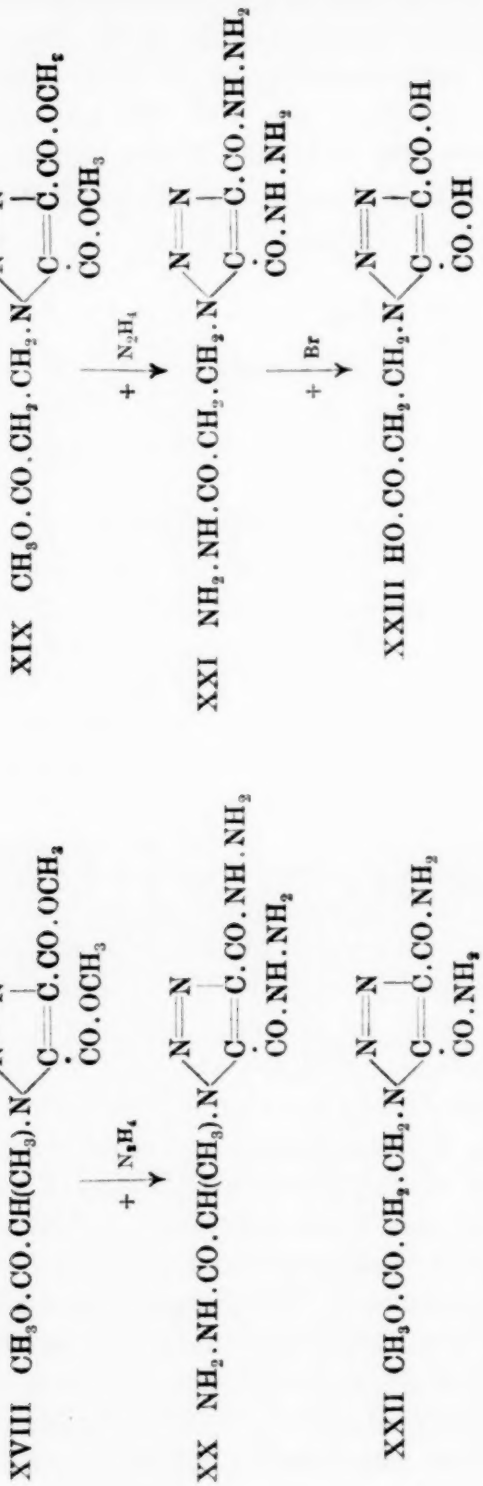


XVI $HO.CO.CH_2.N$ (N=N; C=C.CO.OH; CO.OH)

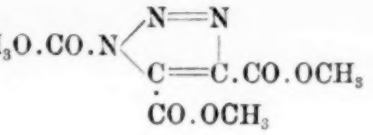


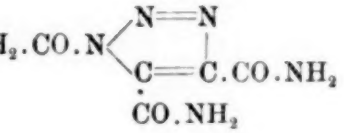
$\xrightarrow{-2CO_2}$ XVII $HO.CO.CH_2.N$ (N=N; CH=CH)

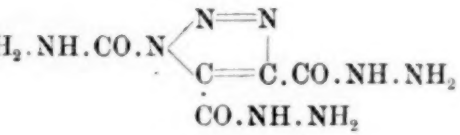
Noch leichter als Azidoessigester treten α- und β-Azidopropionsäuremethylester mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Reaktion. Man erhält hierbei ganz analog die wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes freilich nur schwer krystallisierenden 1,2,3-Triazol-1, α-propionsäure-4,5-dicarbonsäure-trimethylester (XVIII) und 1,2,3-Triazol-1,β-propionsäure-4,5-dicarbonsäure-trimethylester (XIX), die beide mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in die entsprechenden Trihydrazide (XX und XXI) übergehen, während letzterer mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak nur ein Monomethylesterdiamid liefert, dem wahrscheinlich Formel XXII zukommt. Das Trihydrazid (XXI) wird durch Bromwasser leicht unter Stickstoffentwicklung zu der gut krystallisierenden 1,2,3-Triazol-1,β-propionsäure-4,5-dicarbonsäure (XXIII) oxydiert, die beim Schmelzen Kohlendioxyd abspaltet und so vermutlich 1,2,3-Triazol-1,β-propionsäure liefert.

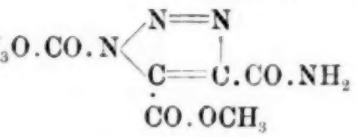


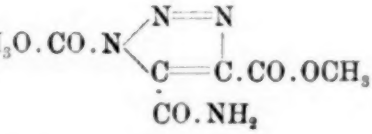
Die Anlagerung von Azidoameisensäuremethylester an Acetylendicarbonsäuredimethylester geht nur schwer, ohne Selbsterwärmung, vor sich. Man erhält so zwar noch den erwarteten, festen 1,2,3-Triazol-1,4,5-tricarbonsäure-trimethylester (XXIV), aber nur in geringer Ausbeute. Dieser sowie die anderen daraus dargestellten Derivate zeichnen sich rein äußerlich durch ihre feine und zarte Krystallform aus. Der Ester wird durch konzentriertes wäßriges Ammoniak in das Triamid (XXV) und durch alkoholisches Hydrazinhydrat in das Trihydrazid (XXVI) übergeführt; mit alkoholischem Ammoniak entsteht dagegen ein Dimethylestermonamid, das die Carbonamidgruppe in Stellung 4 oder 5 entsprechend Formel XXVII oder XXVIII enthalten muß, da es verschieden ist von dem aus Carbaminazid und Acetylendicarbonsäuredimethylester gewonnenen Dimethylestermonamid (XXIX).

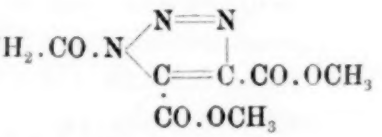
XXIV 

XXV 

XXVI 

XXVII 

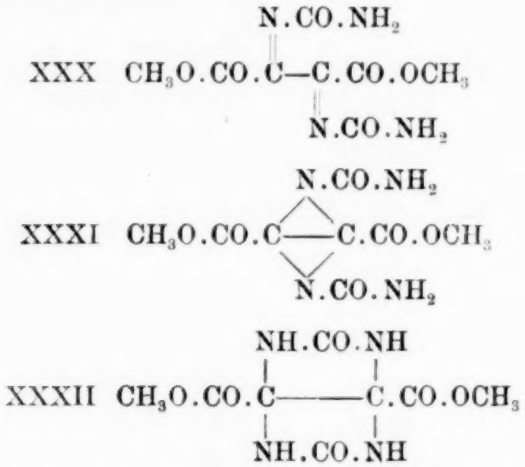
XXVIII 

XXIX 

Die Aufrollung der Azidogruppe des Carbaminazids verläuft noch schwieriger als die des Azidoameisensäureesters. Man muß dabei unter vermindertem Druck und mehrere Stunden lang erhitzen, aber auch so beträgt die Ausbeute an obigem Dimethylesteramid (XXIX) nur 3,5%. Läßt man die Reaktion unter sonst gleichen Bedingungen, aber unter gewöhnlichem Druck vor sich gehen, so findet Stickstoffentwicklung statt, und es entsteht, leider in noch schlechterer Ausbeute von bestenfalls 1,5%, durch Anlagerung von zwei starren Resten des Carbaminazids ein interessanter Körper, dem wir freilich nur unter Vorbehalt, da das Material zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, die Konstitution eines Diureinbernsteinsäuredimethylesters (XXX bzw. XXXI) zuerteilen. Die Verbindung wäre danach isomer mit dem Diureinbernsteinsäuredimethylester (XXXII), den Geisenheimer und Anschütz[1]) schon vor längerer Zeit

[1]) Ann. Chem. **306**, 68 (1899).

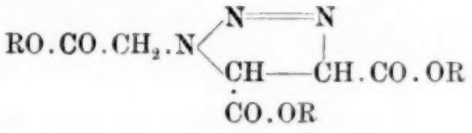
aus Dioxobernsteinsäuredimethylester durch wiederholtes Eindampfen mit salzsäurehaltiger methylalkoholischer Harnstofflösung dargestellt haben.

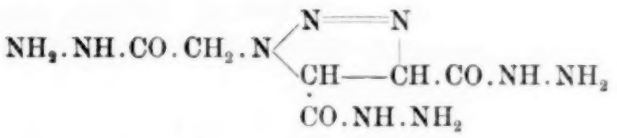


Wir haben endlich auch noch die Einwirkung von Azidoessigester auf Fumarsäureester, also einen Körper mit Kohlenstoffdoppelbindung, näher untersucht. Während Benzylazid mit Fumarsäureester nach Curtius und Raschig[1]) schon bei 85° das entsprechende Dihydrotriazolderivat liefert, bedarf Azidoessigester zur Einleitung der Reaktion einer Temperatur von 140°. Auch hierbei muß man nach dem Vorgang der Genannten[2]) sorgfältig die Außentemperatur des Bades mit der Innentemperatur des Reaktionsgemisches vergleichen und im richtigen Zeitpunkt die Reaktion abbrechen, um hierdurch die sich sofort anschließende Zersetzung unter Stickstoffentwicklung zu verhindern. Auffallend ist die grünlichgelbe Färbung, die das Reaktionsgemisch annimmt, und die leichte Zersetzlichkeit der so entstehenden flüssigen 4,5-Dihydro-1,2,3-triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretriäthyl- oder trimethylester (XXXIII) und des aus diesen mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhaltenen festen Trihydrazids (XXXIV), das dabei zunächst als Hydrazinsalz ausfällt. Ester und Hydrazid-diammoniumsalz spalten nämlich schon in der Kälte mit verdünnten Säuren, selbst mit der schwachen Essigsäure, sofort Stickstoff ab. Beim

[1]) Dies. Journ. [2] **125**, 471 (1930).
[2]) Ebenda, S. 487.

Einleiten von Kohlendioxyd in die konz. wäßrige Lösung des Hydrazid-diammoniumsalzes dagegen scheidet sich das freie Trihydrazid (XXXIV) in schönen, glänzenden Blättchen aus.

XXXIII 

XXXIV 

Die zugehörige freie Säure aus dem Ester (XXXIII) darzustellen, gelang nicht, da nach dem Verseifen mit Alkali beim Ansäuern der alkalischen Lösung sofort Stickstoff entwickelt wird. Auch das entsprechende Amid war aus dem Ester weder mit wäßrigem, noch mit alkoholischem Ammoniak zu erhalten; nur einmal wurde bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf den Ester ein krystallisierter Körper isoliert, der sich aber mit dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren 1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-triamid (XXV) als identisch erwies. Eine analoge Reaktion haben Curtius und Raschig[1]) bei dem Versuche zur Darstellung von Benzyl-dihydrotriazoldicarbonsäureamid beobachtet. Alle von uns so erhaltenen Dihydrotriazolderivate außer obigem Hydrazid-diammoniumsalz verändern sich beim Aufbewahren. Nach $^1/_4$ Jahre zeigten die Präparate einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt und hatten zum Teil auch die Fähigkeit verloren, mit Mineralsäuren Stickstoff zu entwickeln.

Die merkwürdig leichte Zersetzung der frisch dargestellten Verbindungen durch Säuren veranlaßten bereits Curtius und Raschig[2]), eine ähnliche Umlagerung der Dihydrotriazol- in die Diazoform unter Wanderung eines Wasserstoffatoms in Betracht zu ziehen, wie sie schon früher Dimroth[3]) in der Reihe der 5-Oxy-1,2,3-triazole bzw. 5-Triazolone angenommen

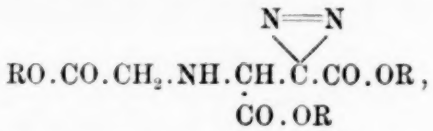
---

[1]) Dies. Journ. [2] **125**, 473 (1930).

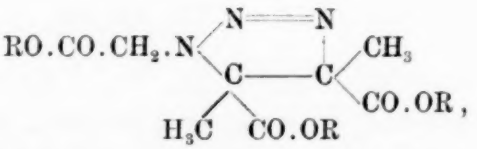
[2]) Ebenda, S. 474.

[3]) Ann. Chem. **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1905); **364**, 183 (1909); **373**, 336 (1910); **377**, 127 (1910); **399**, 91 (1913).

hatte. Für jenen Dihydrotriazolester (XXXIII) käme danach auch folgende Diazoformel,



in Frage. Wir haben darum Azidoessigester mit Dimethylfumarsäureester in Reaktion zu bringen versucht, da so nur ein nicht umlagerungsfähiges, echtes Dihydrotriazolderivat,



entstehen kann, fanden aber, daß hierbei überhaupt keine Einwirkung, weder Grüngelbfärbung noch Stickstoffentwicklung, statthat. Aus diesem negativen Ergebnis zu schließen, daß obige durch Säuren so leicht unter Stickstoffentwicklung zersetzlichen Verbindungen keine Dihydrotriazole, sondern Diazoverbindungen darstellen, möchten wir aber ebenso unterlassen, wie Curtius und Raschig[1]) bei ähnlichen, erfolglosen Versuchen, Benzylazid mit tetrasubstituierten Äthylenkohlenwasserstoffen zu kondensieren, da das Ausbleiben der Reaktion ja auch auf der Raumerfüllung der Substituenten, also auf sterischen Ursachen, beruhen könnte.

Beschreibung der Versuche

I. Azidoessigsäureester und Acetylendicarbonsäureester

1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäuretrimethylester (XII)

1,2 g Azidoessigsäuremethylester (1 Mol.), der analog der Vorschrift von Forster und Fierz[2]) für den Äthylester durch Umsetzung von Natriumazid mit Chloressigsäuremethylester in wäßrig-alkoholischer Lösung dargestellt war, werden mit 1,4 g Acetylendicarbonsäuredimethylester (1 Mol.) im Wasserbade

[1]) Dies. Journ. [2] **125**, 475 (1930).
[2]) Journ. Chem. Soc. **93**, 79 (1908).

unter gleichzeitiger Beobachtung von Außen- und Innentemperatur erwärmt. Bei 55° Badtemperatur setzt die Reaktion ein, was an dem schnellen Steigen der Innentemperatur und an der deutlichen Gelbfärbung des Gemisches erkennbar ist. Man muß dabei immer wieder durch vorübergehendes Einstellen in kaltes Wasser kühlen, da anderenfalls die Wärmeentwicklung so stark werden kann, daß das Reaktionsgemisch explosionsartig herausgeschleudert wird. Bei solch heftigem Verlauf konnten Temperaturen bis zu 170° gemessen werden. Am besten hält man die Temperatur möglichst konstant bei 55—60° und steigert diese erst gegen Ende auf 100°. Die Umsetzung dauert so etwa 20 Minuten. Das dickflüssige Reaktionsgemisch erstarrt nach dem Erkalten beim Reiben mit dem Glasstab zu einem Krystallbrei, welchen man mit heißem absolutem Alkohol aufnimmt. Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Triazolester in weißen, schief begrenzten, anisotropen Prismen aus. Diese werden scharf abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 2,3 g, also fast quantitativ. Schmp. 108°. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol und Benzol schwer, in warmem Alkohol und Äther leicht löslich. Beim Destillieren unter vermindertem Druck tritt völlige Zersetzung ein.

0,1989 g gaben 0,3042 g CO_2 und 0,0851 g H_2O.
4,102 mg „ 0,591 ccm N bei 17° und 741 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_6N_3$ (257):		Gefunden:
C	42,00	41,90 %
H	4,31	4,60 „
N	13,35	16,51 „

Der entsprechende Triäthylester konnte bisher in fester Form nicht isoliert werden, sondern wurde nur als dickes, schwach gelbes Öl erhalten, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrte. Auch der aus Azidoessigsäuremethylester und Acetylendicarbonsäurediäthylester gewonnene Methyldiäthylester blieb flüssig. Dagegen bildet der aus Azidoessigsäureäthylester und Acetylendicarbonsäuredimethylester erhaltene 1,2,3-Triazol-1-essigsäureäthylester-4,5-dicarbonsäuredimethylester (XIII) grobe, anisotrope Prismen, die vielfache Zwillingsbildung zeigen und bei 124° schmelzen; die Eigenschaften sind denen obigen Trimethylesters ähnlich.

0,2030 g gaben 0,3309 g CO_2 und 0,0925 g H_2O.
3,860 mg „ 0,496 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_6N_3$ (271):		Gefunden:
C	44,38	44,46 %
H	4,82	5,09 „
N	15,49	15,31 „

1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-triamid (XIV)

1,3 g des festen Trimethylesters bzw. 1,5 g des flüssigen Triäthylesters werden mit 20 ccm konz. wäßrigem Ammoniak eine Stunde lang geschüttelt. Das abgeschiedene Triamid ist nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol ohne weiteres analysenrein. Ausbeute: 1 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man farblose, lange, stark anisotrope Nadeln oder dicke, sechsseitige Prismen vom Zersetzungspunkt 252°. In heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser und in heißem Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich. Beim Kochen mit konz. Salzsäure tritt keine Veränderung, mit starker Kalilauge dagegen Verseifung unter Ammoniakabspaltung ein.

0,2297 g gaben 0,2871 g CO_2 und 0,0802 g H_2O.
3,254 mg „ 1,115 ccm N bei 21° und 759 mm.

Berechnet für $C_6H_8O_3N_6$ (212):		Gefunden:
C	33,96	34,09 %
H	3,80	3,90 „
N	39,65	39,67 „

1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid (XV)

1,3 g Trimethylester werden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,8 g Hydrazinhydrat (etwas mehr als 3 Mol.) in 10 ccm Alkohol versetzt. Unter starker Wärmeentwicklung tritt zunächst Trübung ein, und nach kurzer Zeit haben sich große Mengen des Trihydrazids krystallin abgeschieden. Stickstoff oder Ammoniak wird dabei nicht entwickelt. Man krystallisiert das Rohprodukt aus Alkohol um und erhält so große, schwach gelbgefärbte, stark anisotrope Blättchen von Zersetzungspunkt 203°. Ausbeute: 1,2 g.

0,2187 g gaben 0,2240 g CO_2 und 0,0871 g H_2O.
3,278 mg „ 1,437 ccm N bei 22,5° und 754 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_3N_9$ (257):		Gefunden:
C	28,02	27,93 %
H	4,32	4,45 „
N	49,05	48,91 „

Das Hydrazid ist in warmem Wasser sehr leicht, in heißem Alkohol ziemlich löslich, in kaltem fast unlöslich. Von Alkalien oder Ammoniak wird es schon in der Kälte aufgenommen. Mit Silbernitrat gibt das Hydrazid auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zunächst ein ziemlich beständiges Silbersalz, das mit überschüssigem Ammoniak wieder in Lösung geht. Gegen Alkalien scheint das Hydrazid beständig zu sein, mit verdünnter Salzsäure dagegen spaltet es beim Kochen Hydrazinsalz ab.

Das Hydrazid wurde außer aus dem Trimethylester auch aus dem Triamid durch fünfstündiges Kochen mit wasserfreiem Hydrazin erhalten.

Tribenzalverbindung. Scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Hydrazids beim Schütteln mit Benzaldehyd unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure in dicken, weißen Flocken ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, mehrere Male mit Alkohol aufgekocht, heiß filtriert und mit warmem Äther gewaschen. Weißes, amorphes Pulver vom Zersetzungspunkt 265°. In Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Äther ganz unlöslich. Beim Kochen mit Wasser wird unter Hydrolyse langsam Benzaldehyd abgespalten.

4,806 mg gaben 10,983 mg CO_2 und 1,988 mg H_2O.
4,326 mg „ 0,904 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{23}O_3N_9$ (521,3):		Gefunden:
C	62,19	62,33 %
H	4,44	4,62 „
N	24,19	24,07 „

1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure (XVI)

I. Aus den Triestern. 3 g Trimethyl- bzw. Triäthylester werden mit starker Kalilauge (1:5) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis aller Ester sich klar gelöst hat. Die Lösung ist gelb gefärbt. Man neutralisiert mit konz. Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Der Rückstand wird pulverisiert, bei 100° im Vakuum getrocknet und im Soxhlet mit absolut-ätherischer Salzsäure ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Entfernung der letzten

Anteile von Salzsäure im Exsiccator über Kali wird der trockene Rückstand wieder in wenig absolutem Äther gelöst und filtriert. Beim langsamen Verdunsten des Äthers bleibt die freie Säure zunächst als gelbes Öl zurück, das nach kurzer Zeit zu einer krystallinen Masse erstarrt. Diese wird auf Ton abgepreßt. Ausbeute: 2 g. Das Produkt ist analysenrein.

Die Säure löst sich spielend in Wasser und absolutem Alkohol, sehr leicht in Äther, sehr schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Aus Wasser krystallisiert sie in langen, derben, vierseitigen Säulen, welche rosettenartig angeordnet und stark anisotrop sind; aus Äther und Benzol erhält man dichtere, mikrokrystalline Warzen. Der Schmelzpunkt lag kurz nach der Darstellung scharf bei 136° unter Aufschäumen; nach 4 Wochen war er auf 152°, nach 4 Monaten auf 166° gestiegen. Die Säure reagiert gegen Lackmus stark sauer, gibt aber mit Metallen keine gut zu isolierenden Salze.

3,841 mg gaben 4,676 mg CO_2 und 0,854 mg H_2O.
4,564 mg „ 0,756 ccm N bei 19° und 762 mm.

Berechnet für $C_6H_5O_6N_3$ (215):		Gefunden:
C	33,49	33,21 %
H	2,34	2,48 „
N	19,55	19,41 „

II. Aus dem Trihydrazid. Das Hydrazid wird mit Bromwasser versetzt und so lange weiter Brom hinzugegeben, bis die rote Farbe bestehen bleibt und keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet. Das überschüssige Brom wird dann auf dem Wasserbade verjagt und die klare, schwach gelbe Lösung fast zur Trockne verdampft. Schließlich krystallisiert die Säure in großen, prächtigen Rosetten aus. Ausbeute: 88 %.

1,2,3-Triazol-1-essigsäure (XVII)

1 g 1,2,3-Triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure wird im Schwefelsäurebad auf 150° erhitzt. Unter heftigem Aufschäumen und Dunkelfärbung spaltet sich Kohlendioxyd ab, das in einem vorher gewogenen Natronkalkrohr absorbiert wurde; die letzten Anteile Kohlendioxyd wurden mit Luft übergetrieben.

Berechnet für den Austritt von 2 Mol. CO_2:		Gefunden:
CO_2	0,41 g	0,40 g

Das Produkt wird mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle aufgekocht, filtriert und die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbade verjagt. Beim Erkalten scheidet sich 1,2,3-Triazol-1-essigsäure in derben, braunen, schwach anisotropen Blättchen ab, welche unter dem Mikroskop die Form von Schalen zeigen. Ausbeute: 0,3 g. Schmp. 209° unter Zersetzung. In Wasser leicht, in Alkohol und Äther wenig löslich. Lackmus wird stark gerötet.

4,215 mg gaben 5,817 mg CO_2 und 1,537 mg H_2O.
0,860 mg „ 0,246 ccm N bei 17° und 748 mm.

Berechnet für $C_4H_5O_2N_3$ (127):		Gefunden:
C	37,79	37,65 %
H	3,97	4,08 „
N	33,03	33,14 „

II. α- bzw. β-Azidopropionsäureester und Acetylendicarbonsäureester[1])

Die Reaktionen werden zweckmäßig mit den Methylestern durchgeführt, da die so entstehenden Produkte leichter zum Krystallisieren gebracht werden können, als bei Anwendung der Äthylester.

1, 2, 3-Triazol-1, α-propionsäure-4, 5-dicarbonsäuretrimethylester (XVIII)

2 g α-Azidopropionsäuremethylester (1 Mol.), der analog der Vorschrift von Forster und Fierz[2]) für den Äthylester gewonnen wird, werden mit 2,2 g Acetylendicarbonsäuredimethylester (1 Mol.) zusammengegeben. Dabei tritt starke Selbsterwärmung ein, so daß man mit kaltem Wasser kühlen muß. Zum Schlusse wird noch kurze Zeit bis 90° erhitzt. Stickstoffentwicklung erfolgt dabei nicht. Aus der erhaltenen gelblichbraunen Flüssigkeit krystallisiert der gebildete Triazolester erst nach mehrtägigem Stehen äußerst schwer aus. Er wird auf Ton abgepreßt, in ganz wenig Methylalkohol gelöst

[1]) Diese Versuche wurden von Herrn Wilhelm Raudenbusch im hiesigen Institut ausgeführt; vgl. Wilhelm Raudenbusch, „Die Aufrollung der Azidgruppe N_3 des β-Azidopropionsäureesters durch Acetylendicarbonsäureester und des β-Naphthalinsulfonazids durch Malonester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1926. Druck von Otto, Heppenheim (Bergstraße).

[2]) Journ. Chem. Soc. **93**, 672 (1908).

und durch Zugabe von Wasser wieder abgeschieden. Er fällt dabei anfangs ölig aus, wird aber dann beim Impfen und Reiben krystallin. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Schmp. 63—64°.

0,1312 g gaben 18,3 ccm N bei 18° und 757 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_6N_3$ (271):		Gefunden:
N	15,50	15,98 %

1, 2, 3-Triazol-1, α-propionsäure-4, 5-dicarbonsäure-trihydrazid (XX)

Man verwendet dazu den rohen, gelblichbraunen, noch flüssigen Ester, der vorteilhaft einen kleinen Überschuß von Azidoester enthält; ist nämlich umgekehrt überschüssiger Acetylendicarbonsäureester vorhanden, so würde dieser mit Hydrazin Pyrazolon-3-carbonsäuremethylester[1]) vom Schmelzpunkt 227° geben, der dann das Trihydrazid verunreinigen würde. Der rohe Triazolester wird in etwas Alkohol gelöst und Hydrazinhydrat hinzugefügt. Nach kurzer Zeit tritt unter Selbsterwärmung Reaktion ein, und das gebildete Trihydrazid fällt krystallinisch aus. Es ist in kaltem Wasser spielend löslich, in heißem Alkohol und Äther unlöslich und läßt sich nur schwierig durch Umkrystallisieren reinigen. Schmp. 193° unter Zersetzung.

0,0835 g gaben 33,4 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_{13}O_3N_9$ (271):		Gefunden:
N	46,53	45,62 %

Amid. Beim Stehen des Triazolesters mit konz. wäßrigem Ammoniak fällt ein fester, gelber Körper aus, der jedenfalls das Amid darstellt, aber noch nicht weiter untersucht wurde.

1, 2, 3-Triazol-1, β-propionsäure-4, 5-dicarbonsäure-trimethylester (XIX)

Der erforderliche β-Azidopropionsäuremethylester wird analog dem Äthylester[2]) durch Umsetzung von Natriumazid mit β-Jodpropionsäuremethylester dargestellt und die Einwirkung auf Acetylendicarbonsäuredimethylester ganz ebenso durchgeführt, wie dies oben beim α-Azidopropionsäureester beschrieben wurde. Auch hier krystallisiert der gebildete Triazolester nur äußerst schwierig aus der gelblichbraunen

[1]) v. Rothenburg, Ber. **26**, 2055 (1893).
[2]) Forster u. Fierz, Journ. Chem. Soc. **93**, 674 (1908).

Reaktionsflüssigkeit aus. Durch Lösen in ganz wenig Methylalkohol und Ausfällen mit Wasser erhält man farblose, anisotrope, optisch zweiachsige Krystalle von schiefer Auslöschung. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Schmp. 44°.

0,1116 g gaben 0,1820 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,1442 g gaben 19,5 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_6N_3$ (271):		Gefunden:
C	44,28	44,49 %
H	4,80	5,25 „
N	15,50	15,66 „

1, 2, 3-Triazol-1, β-propionsäure-4, 5-dicarbonsäuretrihydrazid (XXI)

Der rohe, gelblichbraune, noch flüssige Triazolester, der unter Anwendung eines geringen Überschusses von Azidoester dargestellt wurde, wird in wenig Alkohol gelöst und mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade erwärmt. Das Trihydrazid scheidet sich als krystalliner Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man schwachgelbe, strahlige Büschel. Schmp. 184°. In Wasser schon in der Kälte leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich.

0,1000 g gaben 0,1153 g CO_2 und 0,0424 g H_2O.
0,0968 g „ 41,1 ccm N bei 24° und 747 mm.

Berechnet für $C_7H_{13}O_3N_9$ (271):		Gefunden:
C	31,00	31,45 %
H	4,80	4,75 „
N	46,50	46,55 „

Beim Anreiben des Trihydrazids mit wenig konzentrierter Salzsäure erstarrt die Masse zu dem entsprechenden Hydrochlorid. Löst man dieses in Wasser und fügt Natriumnitrit hinzu, so fällt das entsprechende Azid in farblosen Flocken aus, die rasch schmierig werden, aber auf dem Spatel in der Flamme noch lebhaft verpuffen.

Tribenzalverbindung. Scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd und einem Tropfen Schwefelsäure beim Schütteln in weißen Flocken aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol. Schmp. 243°.

0,0585 g gaben 12,3 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{25}O_3N_9$ (535):		Gefunden:
N	23,55	23,80 %

Triacetonverbindung. Krystallisiert aus der Lösung des Hydrazids in warmem Aceton beim Erkalten aus. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 234° unter Zersetzung.

0,0972 g gaben 27,8 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{25}O_8N_9$ (391):		Gefunden:
N	32,22	32,35 %

1, 2, 3-Triazol-1, β-propionsäuremethylester-4, 5-dicarbonsäurediamid (XXII)

Der Trimethylester wird längere Zeit mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak geschüttelt und der so erhaltene farblose Niederschlag des Monomethylesterdiamids aus Alkohol umkrystallisiert. Feine, spießige Nädelchen, die optisch zweiachsig sind und schiefe Auslöschung zeigen. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Schmp. 191°.

0,0726 g gaben 0,1067 g CO_2 und 0,0315 g H_2O.
0,0694 g „ 18,0 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}O_4N_5$ (241):		Gefunden:
C	39,84	40,09 %
H	4,57	4,86 „
N	29,05	29,20 „

1, 2, 3-Triazol-1, β-propionsäure-4, 5-dicarbonsäure (XXIII)

Das Trihydrazid wird mit überschüssigem Bromwasser auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Hydrazidgruppen unter Stickstoffentwicklung wegoxydiert werden. Bei langsamem Eindampfen scheidet sich 1, 2, 3-Triazol-1, β-propionsäure-4, 5-dicarbonsäure in schönen, farblosen Nadeln aus. Die Säure kann aus Eisessig umkrystallisiert werden. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Chloroform schwer löslich und schmilzt bei 173° unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

0,0941 g gaben 0,1267 g CO_2 und 0,0287 g H_2O.
0,0581 g „ 9,1 ccm N bei 15° und 750 mm.

Berechnet für $C_7H_7O_6N_3$ (229):		Gefunden:
C	36,68	36,73 %
H	3,06	3,41 „
N	18,34	18,00 „

Silbersalz. Fällt aus der schwach ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von Silbernitrat als weißer,

flockiger Niederschlag aus, der sich am Lichte bald bräunlich färbt und beim Erwärmen noch dunkler wird.

1, 2, 3-Triazol-1, β-propionsäure. Beim Erhitzen der 1, 2, 3-Triazol-1, β-propionsäure-4, 5-dicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt tritt Entwicklung von Kohlendioxyd ein. Die bräunliche Schmelze wird beim Erkalten fest, zeigt aber keinen konstanten Schmelzpunkt. Sie enthält wahrscheinlich 1, 2, 3-Triazol-1, β-propionsäure.

III. Azidoameisensäureester und Acetylendicarbonsäureester

1, 2, 3-Triazol-1, 4, 5-tricarbonsäure-trimethylester (XXIV)

1,1 g Azidoameisensäuremethylester (Sdp. 102°), der statt aus Stickstoffammonium[1]) einfacher aus Natriumazid und Chlorameisensäuremethylester gewonnen wird, und 1,4 g Acetylendicarbonsäuredimethylester (äquimolekulare Mengen) werden gut miteinander vermischt, zu kleinen Portionen auf Reagensgläser verteilt, mittels einer Sparflamme bis zum Sieden des Azidoesters erwärmt und kurze Zeit sich selbst überlassen, was man der Reihe nach mit jeder Portion dreimal durchführt. Beim Anwärmen findet schon intensive Gelbfärbung statt, welche dann unter Farbvertiefung noch zunimmt. Erhitzt man zu lange, so tritt Zersetzung unter Gasentwicklung und Verschmierung ein. Die Erwärmung muß vorsichtig geschehen, da leicht Explosion unter Zertrümmerung des Glases erfolgt; dabei wurden Temperaturen von 120—130° unter heftigem Sieden des Azidoesters beobachtet. Die einzelnen, dickflüssigen Anteile werden zusammengegossen und in eine Kältemischung gestellt; auch bei mehrstündigem Stehen tritt keine Krystallisation ein. Versetzt man aber das stark unterkühlte Reaktionsgemisch mit ganz wenig Alkohol, so scheidet sich plötzlich der gebildete Triazoltricarbonsäureester als fein krystalliner Niederschlag ab. Die Ausbeute ist stets sehr gering: 0,5 g d. h. nur 20% der Theorie. Das Rohprodukt (Schmp. 102°) wird aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so den reinen Ester in Prismen oder in Bipyramiden mit Endflächenpaar. Aus Äther krystallisieren lange, dünne, anisotrope Nädelchen. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer,

[1]) Curtius u. Heidenreich, dies. Journ. [2] 52, 480 (1895).

in heißem leicht, in Benzol, Ligroin, Chloroform und Äther leicht löslich. Die reine Substanz schmilzt scharf bei 117,5°.

3,786 mg gaben 5,530 mg CO_2 und 1,364 mg H_2O.
2,086 mg „ 0,309 ccm N bei 17° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_6N_3$ (243):		Gefunden:
C	39,50	39,85 %
H	3,71	4,03 „
N	17,28	17,39 „

1, 2, 3-Triazol-1, 4, 5-tricarbonsäure-triamid (XXV)

0,2 g Trimethylester werden mit 10 ccm konz. wäßrigem Ammoniak versetzt. Nach wenigen Minuten tritt Lösung ein. Auch bei längerem Stehen scheidet sich das Amid nicht aus. Man dampft darum die ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbad fast völlig ein, versetzt mit Alkohol und stellt in den Exsiccator, wobei das Triamid auskrystallisiert. Ausbeute: 0,1 g. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer, in heißem leichter, in Eisessig und Alkohol schwer löslich, in Äther und Chloroform unlöslich. Von Alkalien und Ammoniak, wie auch von Soda wird sie spielend aufgenommen. Unter dem Mikroskop erscheint das Triamid als weißes, schwach anisotropes Pulver. Einen eigentlichen Schmelzpunkt besitzt es nicht; bei 286° beginnt es sich langsam schwarz zu färben.

3,921 mg gaben 4,328 mg CO_2 und 1,174 mg H_2O.
1,8100 mg „ 0,662 ccm N bei 21° und 759 mm.

Berechnet für $C_5H_6O_3N_6$ (198):		Gefunden:
C	30,30	30,11 %
H	3,05	3,35 „
N	42,43	42,41 „

Dimethylestermonamid (XXVII oder XXVIII). 0,2 g Trimethylester werden in konz. alkoholischem Ammoniak unter schwachem Erwärmen gelöst. Beim Erkalten und auf Zusatz von etwas Äther fällt das Dimethylestermonamid als weißes Krystallpulver aus, das abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute: 0,05 g. Schmp. 173° unter Aufschäumen. In Wasser leicht, in Äther ziemlich, in Chloroform und Benzol leicht löslich. Wegen der erhaltenen geringen Menge konnte nur eine Stickstoffbestimmung vorgenommen werden.

1,622 mg gaben 0,336 ccm N bei 17° und 761 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_5N_4$ (228):		Gefunden:
N	24,58	24,43 %

1, 2, 3-Triazol-1, 4, 5-tricarbonsäure-trihydrazid (XXVI)

0,2 g Trimethylester werden in Alkohol gelöst und mit 5 Tropfen Hydrazinhydrat versetzt. Nach wenigen Minuten fällt das Trihydrazid als krystalliner Niederschlag aus. Man saugt scharf ab und wäscht mit Alkohol nach. Ausbeute: 0,18 g, also fast quantitativ. Das Hydrazid krystallisiert in farblosen, verfilzten, anisotropen Nädelchen und zersetzt sich erst über 280° unter Sublimatbildung. In Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung erst in der Wärme. In neutraler Lösung erhält man mit Silbernitrat eine gallertartige Fällung des Silbersalzes. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird verhältnismäßig schnell Hydrazinsalz abgespalten.

2,876 mg gaben 2,633 mg CO_2 und 1,031 mg H_2O.
1,536 mg „ 0,678 ccm N bei 18° und 761 mm.

Berechnet für $C_5H_9O_3N_9$ (243):		Gefunden:
C	24,70	24,97 %
H	3,73	4,01 „
N	51,89	51,84 „

Tribenzalverbindung. Fällt aus der wäßrigen Lösung des Trihydrazids beim Schütteln mit Benzaldehyd unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure quantitativ aus und wird nach dem Absaugen und mehrmaligen Auswaschen mit Alkohol und Äther aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Weißes, amorphes Pulver vom Zersetzungsp. 258°. In Wasser fast unlöslich, in heißem Alkohol beträchtlich und in Äther schwer löslich.

2,808 mg gaben 6,369 mg CO_2 und 1,111 mg H_2O.
1,684 mg „ 0,354 ccm N bei 13° und 745 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{21}O_3N_9$ (507):		Gefunden:
C	61,54	61,88 %
H	4,17	4,45 „
N	24,88	24,60 „

IV. Carbaminazid und Acetylendicarbonsäureester

1, 2, 3-Triazol-1, 4, 5-tricarbonsäure-1-amid-4, 5-dimethylester (XXIX)

1,8 g Carbaminazid (1 Mol.) werden mit 2,8 g Acetylendicarbonsäuredimethylester (1 Mol.) bei 14 mm Druck 6 Stunden auf dem siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei dunkelgelb. Beim

Erkalten krystallisiert die Hauptmenge des Azids unverändert wieder aus. Kocht man das Reaktionsprodukt mit absolutem Äther auf, so hinterbleibt ein gelbes, mikrokrystallines Pulver, das nach dem Absaugen und Trocknen eine gelbbraune Farbe hat. Die Ausbeute ist stets äußerst gering: 0,02 g d. h. nur 3,5 % der Theorie. Bei längerem Erhitzen der Komponenten erhält man eine stark verunreinigte Substanz. Versuche, das Monamid aus Alkohol umzukrystallisieren, mißlangen stets. Die gelbbraune Farbe scheint Eigenfarbe zu sein, da nach dem Auskochen der Substanz in alkoholischer Lösung mit Tierkohle das Filtrat gefärbt blieb. In kaltem Wasser schwer, in heißem etwas leichter löslich, desgleichen in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmp. 181° unter Aufschäumen.

2,202 mg gaben 2,963 mg CO_2 und 0,751 H_2O.
2,622 mg „ 0,561 ccm N bei 19° und 753 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_5N_4$ (228):		Gefunden:
C	36,84	36,71 %
H	3,53	3,82 „
N	24,58	24,78 „

Diurein-bernsteinsäure-dimethylester (XXX bzw. XXXI)?

Für die Gewinnung dieses Körpers scheint es vor allem auf drei Faktoren anzukommen: der Acetylendicarbonsäureester muß im Überschuß vorhanden sein, die Temperatur darf 115—120° nicht übersteigen, und endlich muß die Dauer der Reaktion möglichst kurz sein. Nur unter diesen Bedingungen wurde überhaupt obige Verbindung in ganz geringer Menge erhalten.

0,9 g Carbaminazid (1 Mol.) werden mit 2,1 g Acetylendicarbonsäuredimethylester (1,5 Mol.) im Reagensrohr über einer Sparflamme vorsichtig erwärmt und dabei die Temperatur dauernd gemessen. Bei 80° schmilzt das Azid und bildet mit dem Ester ein homogenes Gemisch. Bei 115° setzt die Reaktion unter Gasentwicklung und spontaner Selbsterhitzung ein. Wenn nicht gekühlt wird, steigt die Temperatur auf 140—150°, wobei die Flüssigkeit stoßweise aufschäumt, sich dunkelrot färbt und verschmiert. Man muß die Reaktion im geeigneten Augenblick abbrechen. Das Reaktionsgemisch darf nur schwach gelb gefärbt sein. Bei Kühlung mit Eis krystallisiert zunächst das unangegriffene Carbaminazid nahezu vollständig aus. Auf

Zusatz von trockenem Äther scheidet sich sodann Diureinbernsteinsäuredimethylester ab. Ist die Substanz rein, so läßt sie sich gut absaugen. In Gegenwart von den in Äther gleichfalls unlöslichen Zersetzungsprodukten des Carbaminazids, wie vor allem von Urazol, sintert aber der Rückstand bereits auf dem Filter zusammen. Die Ausbeute ist günstigstenfalls 20 mg, entsprechend nur 1,5% der Theorie. Schmp. 124° unter Zersetzung. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man ein fast weißes, in trockenem Zustande schwach gelbliches, mikrokrystallines, stark anisotropes Pulver. In Wasser äußerst leicht, in heißem absolutem Alkohol ziemlich löslich, in Äther völlig unlöslich. Im ganzen wurden etwa 20 g Carbaminazid auf diese Weise verarbeitet, aber nur einmal gelang es, analysenreines Material zu bekommen, das zugleich den oben angegebenen höchsten Schmelzpunkt hatte.

I. 4,980 mg gaben 0,952 ccm N bei 23° und 753 mm.
II. 3,570 mg „ 0,675 ccm N bei 20° „ 751 mm.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_6N_4$ (258):	Gefunden: I.	II.
N	21,71	21,86	21,76%

Leider reichte die erhaltene Menge nicht mehr zu einer Kohlenwasserstoffbestimmung und noch weniger zu einer Ermittlung der Konstitution, so daß trotz der gut stimmenden Stickstoffwerte die Formel eines Diureinbernsteinsäuredimethylesters nur unter Vorbehalt angenommen werden kann.

Da beim Erhitzen von Carbaminazid mit Acetylendicarbonester ersteres seinen Stickstoff erst bei 115—120° unter Bildung des starren Restes abgibt, gleichzeitig aber bei derselben Temperatur sowohl das Carbaminazid als auch die Diureinverbindung sich zersetzt, ist die geringe Ausbeute von nur 1,5% verständlich. Als wir versuchten, bei der Reaktion durch Zusatz von Kupferpulver die Bildungstemperatur des starren Restes herabzusetzen, entstand in der Hauptsache nur Urazol vom Schmp. 244°.

V. Azidoessigsäureester und Fumarsäureester

4,5-Dihydro-1,2,3-triazol-1-essigsäure-4,5-dicarbonsäure-trihydrazid (XXXIV)

1,3 g Azidoessigsäureäthylester, der nach den Angaben von Forster und Fierz[1]) aus Natriumazid und Chloressig-

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 79 (1908).

säureäthylester dargestellt war, und 1,7 g Fumarsäurediäthylester werden miteinander gut vermischt. In der Kälte tritt auch nach langem Stehen keine Reaktion ein. Das Gemisch wird nunmehr unter gleichzeitiger Messung der Außen- und Innentemperatur im Paraffinbad allmählich erwärmt. Bei 135° beginnt die Innentemperatur infolge der Reaktionswärme auf 140—145° zu steigen, um nach etwa 10 Minuten auf 135° zu fallen. Das Gemisch färbt sich gleichzeitig grünlichgelb und beginnt langsam Stickstoff zu entwickeln. Die Reaktion wird jetzt unterbrochen. Bei Anwendung der Methylester setzt die Reaktion schon bei 118° ein und verläuft viel heftiger, sodaß gekühlt werden muß. In beiden Fällen konnten die entsprechenden Dihydrotriazolester nicht isoliert werden. Beim Einstellen des Reaktionsproduktes in eine Kältemischung wurde stets nur ein zähes, gelbes Öl erhalten, ohne daß Krystallisation eintrat. Verdünnte Säuren, auch Essigsäure, entwickeln Stickstoff, starke Salzsäure unter stürmischem Aufbrausen.

Zur Überführung in ein festes Produkt wird das Reaktionsgemisch in wenig Alkohol gelöst und mit 3 g Hydrazinhydrat (6 Mol.) versetzt. Unter Wärmeentwicklung tritt eine emulsionsartige Trübung auf. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Hydrazinsalz des Trihydrazids in fester Form abgeschieden. Man gießt die dunkelrote Mutterlauge ab, kocht den Rückstand mit Alkohol auf, saugt ab und wäscht mit Äther aus. Ausbeute: 1,8 g, entsprechend 62 %. Das Hydrazinsalz bildet ein schwach rötliches, amorphes Pulver, das sich erst über 280° unter Bildung eines Sublimats zersetzt. In Wasser ist es spielend löslich, in allen anderen Medien so gut wie unlöslich. Silbernitrat und Fehlingsche Lösung werden schon in der Kälte reduziert.

5,183 mg gaben 4,673 mg CO_2 und 2,758 mg H_2O.
1,780 mg „ 0,809 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_{18}O_3N_9$, N_2H_4 (291):		Gefunden:
C	24,74	24,54 %
H	5,84	5,95 „
N	52,92	52,81 „

Das freie Trihydrazid kann infolge seiner Zersetzlichkeit durch Mineralsäuren nicht aus obigem Hydrazinsalz erhalten werden; schon verdünnte Essigsäure gibt mit dem Salz lebhafte Stickstoffentwicklung. Beim Einleiten vom Kohlendioxyd

in die konzentrierte wäßrige Lösung des Diammoniumsalzes fällt aber das freie Trihydrazid in großen, schwach rötlichen Blättchen aus. Durch Versetzen des Filtrats mit Alkohol wird eine weitere Menge Hydrazid erhalten. Zersetzungspunkt 232° unter Schwarzfärbung. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol und unlöslich in Äther. Reagiert gegen Lackmus schwach sauer und löst sich spielend in Alkalien, Ammoniak und Soda. Beim Ansäuern wird lebhaft Stickstoff entwickelt. Mit Silbernitrat fällt ein amorphes Silbersalz aus, das selbst in der Wärme beständig ist; erst bei längerem Kochen tritt Reduktion ein, sofort nach Zugabe von Ammoniak.

4,939 mg gaben 4,993 mg CO_2 und 2,176 mg H_2O.
1,516 mg „ 0,639 ccm N bei 20,5° und 759 mm.

Berechnet für $C_6H_{13}O_3N_9$ (259):		Gefunden:
C	27,80	27,58 %
H	5,02	4,93 „
N	48,65	49,02 „

Das freie Trihydrazid verändert sich bei längerem Aufbewahren. Nach $^1/_4$ Jahre war der Zersetzungspunkt wesentlich gesunken; auch hatte die Substanz zum Teil die Fähigkeit verloren, mit Mineralsäuren Stickstoff abzuspalten.

Tribenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure als gelbliches Pulver aus. Der Niederschlag wird sofort abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Beim Eindunsten des alkoholisch-ätherischen Filtrats scheiden sich beträchtliche Mengen Benzaldazin ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Benzalverbindung als dunkelgelbes, amorphes Pulver vom Zersetzungspunkt 211°. In Wasser und Äther ist sie fast unlöslich, in heißem Alkohol leicht löslich. Schon beim Kochen mit Wasser tritt Hydrolyse ein, wie der auftretende Geruch nach Benzaldehyd zeigt, mit Säuren erfolgt rasch völlige Zersetzung unter Entwicklung von Stickstoff.

2,148 mg gaben 4,915 mg CO_2 und 0,999 mg H_2O.
2,891 mg „ 0,587 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{25}O_3N_9$ (523,3):		Gefunden:
C	61,92	62,43 %
H	4,81	5,20 „
N	24,10	23,40 „

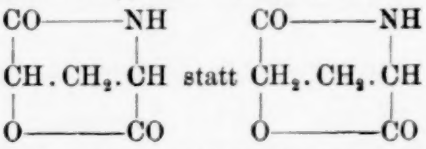
Berichtigungen

S. 26 Z. 7 v. u. lies bzw. m,m'-Diaminodibenzylhydrazin statt bzw. m'-Diaminodibenzylhydrazin.

S. 91 Z. 9 v. u „ n-Butan-α,β,β-tricarbonsäure statt n-Butan-α,β,β'-tricarbonsäure.

S. 123 Z. 7 v. u. „ Ausbeute: 75% statt Ausbeute 75°.

S. 143, Formel XXIII lies



statt

S. 155 Z. 8 v. u. lies Dialkylharnstoffe statt Dalkylharnstoffe.

S. 157 Z. 10 v. u. „ Isoamylessigsäureäthylester statt Isoamylessigsäureäthyester.

S. 195 Z. 17 v. o. „ 0,1350 g statt 0,1850 g.

S. 203 Z. 18 v. o. „ 13,0 ccm statt 18,0 ccm.

S. 206 Z. 11 v. o. „ Diisobutylisoamylcarbinharnstoff statt Diisobutylisoamylharnstoff.

S. 226 Z. 6 v. o. „ 0,0708 g K_2CO_3 statt 0,0702 g K_2CO_3.

S. 244 Z 19 v. o. „ Überführung statt Unterführung.

S. 255 Z. 9 v. u. „ K_2CO_3 statt K_2CO_3.

S. 268 Z. 15 v. o. „ ausgefällt statt ansgefällt.

S. 268 Z. 16 v. o. „ erhält statt enthält.

S. 382 Z. 9 v. u. „ α-Naphthylaminhydrochlorid statt β-Naphthylaminhydrochlorid.

S. 418 Z. 2 v. o. „ einem statt einen.

MAY 0 1930

1930 · NEUE FOLGE · BAND 126 · HEFT 1—4

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.80, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im März 1930